

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ:
вопросы, ответы и упражнения.**

Пособие для студентов химического факультета

БГУ, 2009

УДК 544.77(076.5)
ББК 24.6я73
С13

Рекомендовано Ученым советом
химического факультета
23 июня 2008 г., протокол № 9

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор *С. А. Мечковский*;
доктор химических наук, профессор *Д. Д. Гриншпан*

Савицкая, Т. А.

С13 Пособие для самостоятельной работы над лекционным курсом Коллоидная химия: вопросы, ответы и упражнения. Пособие для студентов химического факультета / Т. А. Савицкая, Д. А. Котиков. – Минск: БГУ, 2009. – 140 с.

Пособие содержит теоретические сведения, вопросы, ответы и упражнения по курсу «Коллоидная химия». Предназначено как для внеаудиторной, так и для аудиторной самостоятельной работы.

Для студентов 3–4-х курсов химического факультета по специальности 1-31 05 01 «Химия» по направлениям: научно-производственная деятельность; научно-педагогическая деятельность; фармацевтическая деятельность; охрана окружающей среды; радиационная, химическая и биологическая защита.

УДК 544.77(076.5)
ББК 24.6я73

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Г – газ

Ж – жидкость

ВМС – высокомолекулярные соединения

ДС – дисперсионная среда

ДЛФО (теория ДЛФО) – теория Дерягина – Ландау –Фервея – Овербека

ДФ – дисперсная фаза

ДЭС – двойной электрический слой

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПИВ – поверхностно-инактивные вещества

ПНВ – поверхностно-неактивные вещества

ПОИ – потенциалопределяющие ионы

Т – твердое вещество

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное пособие предназначено студентам химического факультета БГУ для самостоятельной работы над курсом «Коллоидная химия», а также курсантам военного факультета и студентам нехимических специальностей при изучении дисциплины «Физическая и коллоидная химия».

Приступать к работе с пособием рекомендуется после прослушивания лекций и знакомства с «Опорным конспектом лекций по коллоидной химии».

Представленный в пособии материал разбит в соответствии с лекциями и содержит вопросы, помогающие студентам понять его структуру и логику изложения. Ответы, следующие за вопросами, являются, с одной стороны, средством контроля знаний, а с другой – способствуют более эффективному их усвоению и систематизации.

Вопросы для самоконтроля знаний, размещенные в конце каждой темы, способствуют закреплению материала и активизации самостоятельной работы студентов. Авторы полагают, что пособие будет доступно даже тем лицам, которые еще не изучали дисциплину «Физическая химия», поскольку в конце каждой лекции содержатся вопросы для повторения или изучения основных определений физической химии, а в конце пособия представлен словарь необходимых терминов. Термины, содержащиеся в словаре, выделены в тексте подчеркиванием.

1. ИСТОРИЯ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

В современном ее значении коллоидная химия является физикохимией дисперсных систем и поверхностных явлений.

П. А. Ребиндер

Что изучает коллоидная химия и каково ее значение?

Коллоидная химия – это наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях, возникающих на границах раздела фаз. Она является химией реальных тел, поскольку реальные объекты живой и неживой природы, продукты и материалы, создаваемые и используемые человеком, практически всегда находятся в дисперсном состоянии, т. е. содержат в своем составе малые частицы, тонкие пленки, мембраны, волокна с четко выраженными поверхностями раздела. При этом поверхностные явления и дисперсные системы встречаются не только на Земле, но и далеко за ее пределами. Например, межзвездная материя – это газопылевые облака, из которых, согласно теории образования планет О. Ю. Шмидта, произошло самообразование планет вокруг Солнца.

Метеорологические явления – грозовые разряды, дождь, снег, град, туман и др. – это коллоидные процессы.

Коллоидная химия *составляет научную основу* производства пластических масс, резины, синтетических волокон, клеев, лакокрасочных и строительных материалов, продуктов питания, лекарств и т. п. Практически нет ни одной области промышленности, которая в той или иной степени не имела бы дела с дисперсными системами.

Велика роль коллоидной химии и в решении комплекса задач охраны окружающей среды, включая очистку сточных вод, водоподготовку, улавливание аэрозолей, борьбу с эрозией почв и др.

Коллоидная химия *открывает новые подходы* к изучению истории земной коры, установлению связей между коллоидно-химическими свойствами почвы и ее плодородием, выяснению условий возникновения жизни, механизмов жизнедеятельности; она *одна из ведущих основ* таких смежных наук, как современная биология, почвоведение, геология, метеорология. Вместе с биохимией и физикохимией полимеров она составляет *основу учения о возникновении и развитии жизни на Земле*. Конечно, жизненные процессы весьма сложны, и невозможно свести их к закономерностям коллоидной химии, но тот факт, что все живые системы являются высокодисперсными, подчеркивает значение коллоидной химии для развития современной науки в целом.

Как возникла и развивалась сама коллоидная химия?

Коллоидная химия возникла в середине XIX в. В 1861 г. известный английский химик Т. Грэм (1805–1869) изучал диффузию различных веществ в водных растворах. Он обнаружил, что некоторые вещества (желатин, агар-агар и др.) диффундируют в воду и проходят через полупроницаемые перегородки во много раз медленнее, чем, например, соли и кислоты. Кроме того, эти вещества при пересыщении растворов не кристаллизуются, а формируют студнеобразную клейкую массу. По-древнегречески клей называется «колла», и эти «особые» вещества Грэм назвал «коллоидами». Так появилось название науки «коллоидная химия». На основе своих опытов Грэм выдвинул весьма смелую гипотезу о существовании в природе двух диаметрально противоположных классов химических веществ – «кристаллоидов» и «коллоидов». Эта идея вызвала большой интерес многих ученых, и во второй половине XIX в. коллоидная химия стала развиваться очень быстро и плодотворно, причем основное внимание уделялось именно химическим аспектам. В эти годы были открыты многие вещества с типично коллоидными свойствами. Вместе с тем были разработаны различные методы очистки и стабилизации коллоидов (неорганических, органических и белковых веществ), созданы оригинальные и высокочувствительные методы для измерения размеров частиц, поверхностного натяжения чистых жидкостей и растворов, скорости электрофореза и ряда других параметров коллоидных систем. Однако по мере открытия все новых коллоидных систем гипотеза Грэма утрачивала свою привлекательность.

На смену ей пришла концепция универсальности коллоидного (дисперсного) состояния вещества. Решающую роль в утверждении этой концепции сыграли экспериментальные работы профессора Санкт-Петербургского горного института П. П. Веймарна (1906–1990). На множестве примеров он показал, что даже типичные коллоиды (например, желатин) можно выделить в кристаллическом виде и, напротив, из «кристаллоидных» веществ можно приготовить коллоидный раствор (например, поваренной соли в бензоле). На основании этих результатов Веймарн сформулировал следующее положение: *«Коллоидное состояние не является обусловленным какими-либо особенностями состава вещества; наоборот, было доказано, что о коллоидах можно говорить как о твердых, жидких, газообразных, растворимых и нерастворимых веществах. При определенных условиях каждое вещество может быть в коллоидном состоянии».*

Концепция универсальности значительно расширила область объектов коллоидной химии и оказала значительное влияние на ее

развитие. На первый план было выдвинуто понятие *дисперсного состояния вещества* и как результат – осознание *важнейшей роли поверхностных явлений*. Веймарн считал необходимым вообще отказаться от термина «коллоид» и заменить его понятием «дисперсоид», а коллоидную химию переименовать в *дисперсоидологию* – «науку о свойствах поверхностей и процессах, на них совершающихся». Это определение очень близко к современной трактовке коллоидной химии как науки *о дисперсном состоянии веществ с определяющим влиянием поверхностных явлений*. С утверждением концепции универсальности произошло существенное смещение приоритетов коллоидной химии. Главным направлением стало изучение дисперсного (коллоидного) состояния веществ. Для этого необходимо было выяснить, какие свойства достаточно полно и объективно характеризуют это состояние. В начале XX в. эта проблема представлялась очень сложной. Не случайно В. Оствальд, один из первых исследователей и преподавателей коллоидной химии, называл ее *миром обойденных величин*. Он писал: *«До недавнего времени мы не видели, что между материей в массе и материей в молекулах существует еще целый мир замечательных явлений. Мы как-то обошли это промежуточное царство с чрезвычайно многочисленными представителями, не зная, что степень дисперсности оказывает значительное влияние на свойства, что многие из свойств как раз в коллоидной степени дисперсности вещества достигают своего максимума или минимума. Только теперь мы знаем, что каждое тело приобретает особые свойства и демонстрирует своеобразные явления, когда его частички больше размеров молекул, но все же еще так малы, что их нельзя различить в оптический микроскоп. Только теперь выяснилось особое значение размеров, характерных для коллоидных систем»*.

Примерно к 20-м гг. XX в. стало ясно, что фундаментальные проблемы коллоидной химии в новом понимании ее содержания можно условно разделить на три группы:

1. Состав, строение и свойства коллоидных частиц.
2. Взаимодействие частиц с дисперсионной средой (главным образом, с жидкостями).
3. Контактные взаимодействия частиц друг с другом, приводящие к образованию коллоидных структур.

Здесь, отвлекаясь на исторический экскурс, уместно вспомнить, что в начале XX в. в коллоидную химию вошли идеи и методы физики и физической химии. Так начался этап фундаментальных открытий: установлена гетерогенная природа коллоидных растворов; открыто

седиментационно-диффузионное равновесие в суспензиях и эмульсиях; разработан метод определения размеров коллоидных частиц и макромолекул с помощью ультрацентрифуг; создана кинетическая теория адсорбции и строения адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ. (Вспомните, кем и за какие исследования в области коллоидной химии были получены 5 Нобелевских премий!) В сочетании с термодинамикой поверхностных явлений Гиббса эти работы составили теоретический фундамент коллоидной химии.

В последующий период (примерно с 1925 по 1975 гг.) главные успехи коллоидной химии были достигнуты на стыке с другими науками, такими, как физика твердого тела и жидкостей, электрохимия, гидродинамика, биохимия и другие технологические дисциплины. Приведем несколько ярких примеров: открытие эффекта адсорбционного понижения прочности твердых тел (П. А. Ребиндер) и расклинивающего давления в тонких пленках (Б. В. Дерягин), изучение строения сывороточных белков методами электрофоретического и адсорбционного анализа (А. Тизелиус). Крупнейшим успехом было построение в 1940-х гг. теории устойчивости лиофобных коллоидов (Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау, Э. Фервей, Я. Овербек). Характерная черта этого этапа в развитии коллоидной химии – *разработка научных основ прикладной коллоидной химии* (П. А. Ребиндер, И. В. Петрянов-Соколов, Ф. Д. Овчаренко, М. П. Воларович и др.). Полученные результаты эффективно реализованы в технологиях флотации, полиграфии, в производстве строительных и конструкционных материалов и т. д.

Возникает вопрос: о каком уровне организации материи идет речь в коллоидной химии?

В других химических дисциплинах свойства вещества рассматриваются на двух уровнях организации материи: **макроскопическом** (свойства сплошных фаз) и **молекулярном** (строение и свойства отдельных молекул). В коллоидной химии речь идет о **дисперсном** (раздробленном) состоянии вещества, когда его частицы крупнее молекул, но меньше макроскопических тел.

Итак, мы употребили новое понятие «*дисперсное состояние вещества*», которое можно назвать *коллоидным состоянием вещества*. В коллоидном состоянии обычно существуют большинство реальных тел и практически любое вещество может быть получено в коллоидном состоянии. Поэтому можно говорить о нем как о *всеобщем особом состоянии материи*. Коллоидное состояние вещества – это такое состояние, в котором вещество находится в высокодисперсном (сильно

раздробленном) виде, отдельные его частицы являются не молекулами, а агрегатами, состоящими из множества молекул. Таким агрегатам могут быть приписаны все термодинамические свойства фазы. Молекулы среды, в которой диспергированы коллоидные частицы, образуют другую фазу.

Каковы признаки коллоидного состояния вещества?

1. Определенная степень раздробленности (~ 1 нм–1 мкм) вещества хотя бы в одном из трех измерений, при которой система приобретает ряд специфических свойств, не присущих (или выраженных незначительно) макроскопическим телам того же химического состава.

2. Наличие в системе двух или более фаз, ограниченных поверхностью раздела (гетерогенность, многофазность).

Понятие «*коллоид*» применимо к любой системе, удовлетворяющей указанным признакам, независимо от ее химического состава, структурно-фазового и агрегатного состояния, а также морфологии. Таким образом, *основными признаками коллоидных систем являются гетерогенность и дисперсность. (Какой из этих признаков является более универсальным и почему?)*

В 1934 г. Н. П. Песков в книге «Физико-химические основы коллоидной науки» писал: *«Коллоидная система есть система гетерогенная, т. е. многофазная. С этой многофазностью коллоидных систем и с тем фактом существования у них поверхности раздела связаны все самые существенные и самые характерные свойства коллоидов. Поэтому все те явления и закономерности, которые имеют место на поверхности раздела фаз, приобретают для нас большое значение, а следовательно, требуют специального изучения...»*

Чем же объясняется своеобразие свойств вещества в коллоидном состоянии?

Прежде всего тем, что в этом состоянии значительная доля всех молекул или атомов, составляющих вещество, находится на ***поверхности раздела фаз***; эти молекулы являются «особенными» (отличными от тех, которые находятся в объеме) как по положению в несимметричном силовом поле, так и по энергетическому состоянию. В итоге вклад поверхностных сил в свойства системы существенно превосходит вклад *объемных свойств* составляющих ее веществ (Рис. 1).

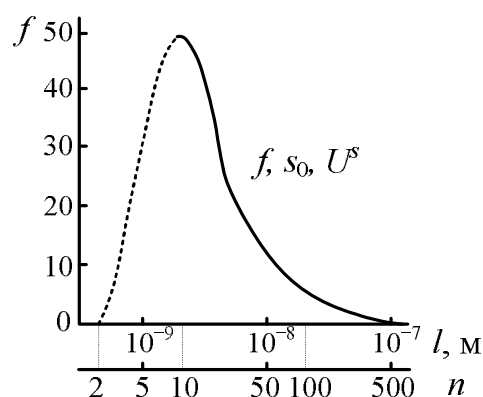


Рис. 1. Изменение доли f «особенных» молекул, удельной поверхности s_0 и поверхностной энергии U_s с ростом дисперсности (n – число молекул).

В предыдущем вопросе вводится термин «поверхность раздела фаз». А что он означает с точки зрения коллоидной химии?

В отличие от геометрического понятия поверхности, *поверхность раздела фаз в коллоидной химии* – это граничная область между фазами, слой определенной толщины, в котором происходит изменение различных свойств от значений, характерных для одной фазы, до значений, характерных для другой (Рис. 2).

Итак, *поверхность раздела фаз* – это не просто граница, не имеющая толщины. На границе раздела фаз формируется поверхностный слой (*межфазная поверхность*) толщиной до нескольких молекулярных размеров (диаметров). Термодинамические параметры межфазной поверхности отличаются от аналогичных параметров объемной фазы того же вещества. Например, такая характеристика, как структура поверхности жидкости будет отличаться от структуры жидкости во внутреннем объеме. Ребиндер отмечал, что поверхностные слои каждой фазы толщиной около 0,5 нм обладают особыми свойствами, так как находятся в поле действия сил соседней фазы.

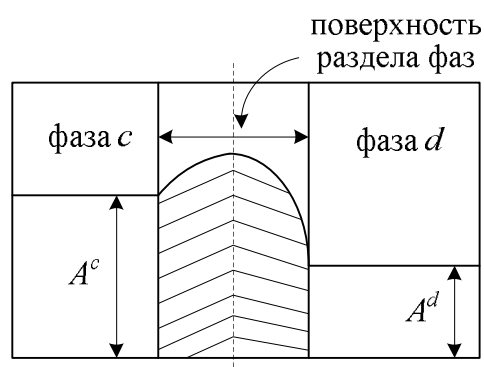


Рис. 2. Схематическое изображение поверхности раздела фаз.
 A^c и A^d – значение свойства соответственно в фазах c и d .

С понятием «поверхность» связано представление о поверхностных явлениях. Что такое поверхностные явления и в чем причина их возникновения?

Поверхностные явления – это процессы, возникающие на любой границе раздела двух или нескольких фаз и приводящие к изменению свойств веществ при переходе от протяженного тела к межфазным поверхностным слоям.

Эти явления обусловлены тем, что контактирующие фазы различаются по структуре и соответственно по физико-химическим свойствам. Следовательно, силовое поле, действующее на структурные элементы вещества (молекулы, ионы, атомы, атомные группировки, ассоциаты), которые находятся в поверхностных слоях и контактируют с другими фазами, будет отличаться от силового поля, которое действует на структурные элементы вещества в объеме тела. *И чем больше различия в свойствах фаз, тем сильнее будут выражены различия в свойствах межфазной поверхности и объема каждой из фаз.*

Наиболее наглядно представить поверхностные явления можно на примере границы раздела жидкость/газ. В объеме жидкости на каждую молекулу действуют одинаковые по величине силы взаимного притяжения со стороны соседних молекул, т. е. силовое поле симметрично. Поэтому средние во времени равнодействующие этих сил равны нулю. Молекулы, расположенные в поверхностном слое жидкости, испытывают притяжение со стороны находящихся под ними «объемных» молекул, но это притяжение компенсируется лишь частично их притяжением к молекулам газовой среды из-за низкой плотности воздуха и гидрофобности его молекул. Поэтому для поверхностных молекул жидкости равнодействующая молекулярных сил не равна нулю и направлена внутрь жидкости. Иными словами, молекулы в поверхностном слое находятся в двухмерном энергетически нескомпенсированном состоянии в отличие от трехмерного (компенсированного) состояния молекул в объеме. Таким образом, молекулы поверхностного слоя обладают избыточной энергией. *(О каком виде энергии идет речь?)* Влияние поверхности раздела фаз на свойства дисперсных систем связано именно с наличием на межфазной поверхности избыточной энергии (поверхностной энергии).

Все особенности дисперсных систем, связанные с поверхностными явлениями (например, поверхностное натяжение, способность к адсорбции, высокая реакционная способность и т. п.), обусловлены избыточной энергией, которой обладают атомы и

молекулы в поверхностных слоях, по сравнению с атомами и молекулами в глубине тела (в объеме), а также малым размером частиц. Благодаря избыточной поверхностной энергии и малому размеру частиц вещество в дисперсном состоянии приобретает уникальные свойства. Эти свойства человек с древних времен использует в повседневной жизни (часто даже не задумываясь об этом), в науке и производстве. Без сомнения, Вам тоже знакомы такие примеры.

Вспомните, как Вы поступаете при разжигании костра. Для того чтобы разжечь огонь, Вы не берете толстый картон или толстые ветки, а используете тонкую бумагу и мелкие щепки, которые воспламеняются гораздо легче. И чем тоньше щепки, тем легче происходит воспламенение. Это объясняется тем, что с уменьшением размера щепки, с одной стороны, увеличивается площадь контакта молекул воздуха с материалом древесины, а с другой – увеличивается доля расположенных на поверхности щепки молекул, которые обладают повышенным запасом энергии и соответственно повышенной реакционной способностью, в том числе и в процессе горения. Известны случаи, когда взвесь очень мелкой древесной, сахарной или мучной пыли в воздухе взрывается от искры, т. е. горение в этом случае происходит с чрезвычайно большой скоростью. Так, 10 г муки или крахмала либо 35 г сахара, распыленные в 1 м³, воздуха уже составляют взрывчатую смесь. При сгорании 1 г распыленного сахара в 3,7 дм³ воздуха температура доходит до 4300 °С, а давление – до 20 атм.

Аналогичные закономерности справедливы не только для процесса горения, но и для всех физико-химических процессов (химических и электрохимических реакций, растворения и др.). Например:

- растворение веществ происходит быстрее после их измельчения;
- повышенная реакционная способность высокодисперсных материалов широко используется в промышленности для синтеза высокоактивных катализаторов;
- величина сигнала всевозможных датчиков и сенсоров на действие отравляющих и горючих газов, ионов, света и других видов излучения возрастает во много раз при использовании в качестве чувствительных элементов материалов, полученных в наноразмерном (1–100 нм) состоянии;
- для проведения твердофазных синтезов (спекание твердых оксидов, металлов с оксидами и т. п.) реагирующие вещества предварительно тщательно измельчают, что позволяет существенно снизить температуру синтеза, избежав тем самым огромных затрат

энергии; кроме того, иногда температура взаимодействия реагентов в массивном (не раздробленном) состоянии превышает температуру их разложения, и провести синтез в таких условиях невозможно.

В настоящее время наука переживает бум исследовательского интереса к наноразмерным системам, особые свойства которых определяются высокоразвитой межфазной поверхностью.

Важно отметить, что получение материалов в наноразмерном состоянии (1–100 нм) приводит не только к повышению их реакционной способности, но и к изменению целого ряда физико-химических свойств, что в некоторых случаях может вызвать изменение механизмов различных реакций с участием таких систем. Данное утверждение особенно справедливо для процессов с участием наноразмерных полупроводниковых материалов,

электронная структура и свойства которых чрезвычайно чувствительны к адсорбции различных веществ и действию излучений. Хорошо известно также, что для многих металлов и полупроводников (Ag, Au, Pb, Sn, In, Bi, Ga, CdS) наблюдается понижение температуры плавления при их переводе в наноразмерное состояние (Рис. 3). Помимо рассмотренных выше уникальных свойств дисперсных систем,

связанных с поверхностными явлениями, можно выделить ряд специфических свойств дисперсных систем, которые обусловлены именно малым размером частиц и малой массой (оптические свойства, диффузия, седиментация). Такие свойства будут рассмотрены ниже.

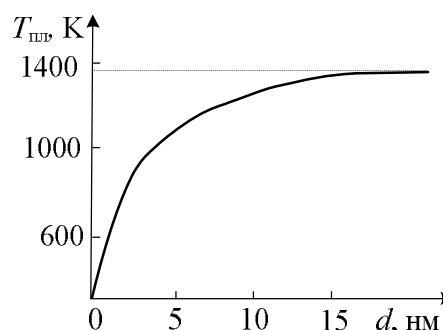


Рис. 3. Зависимость температуры плавления золота от размера частиц.

Иногда говорят, что коллоидная химия – это раздел физической химии. Так ли это и какова связь коллоидной химии с другими науками?

Первоначально коллоидная химия была традиционной составной частью физической химии. Однако по мере развития инструментальных методов исследования и расширения областей применения дисперсных систем коллоидная химия стала самостоятельной областью знаний.

Вследствие большого числа объектов, охватываемых коллоидной химией, и ее задач проявляется тенденция, с одной стороны, к привлечению методов синтеза и исследования структуры веществ из

других наук наряду с *классическими коллоидно-химическими методами* (определение поверхностного натяжения и поверхностного давления, ультрамикроскопия, диализ, ультрафильтрация, дисперсионный анализ, порометрия, рассеяние света, электрофорез). В частности, в настоящее время в качестве экспериментальных методов исследования дисперсных систем применяются современные физические методы исследования, такие как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, ядерный гамма-резонанс (мессбауэровская спектроскопия) инфракрасная, оптическая и ультрафиолетовая спектроскопии, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, электронно-зондовые методы, флуоресцентная микроскопия, эллипсометрия и др.

С другой стороны, имеется тенденция к выделению некоторых разделов коллоидной химии в самостоятельные научные дисциплины и использованию ее методов и идей в смежных областях науки. Так, из коллоидной химии выделилась *физическая химия растворов полимеров*; в значительной мере самостоятельно развиваются *наука об аэрозолях*, *химия поверхности*, *химия ультрадисперсных систем* (в последние годы *нанохимия*); некоторые коллоидно-химические проблемы функционирования биологических мембран и липосом, изучаются *физико-химической биологией*, *биофизикой* и *электрохимией мембран*.

Вопросы для самоконтроля знаний*

1. Дайте определение и назовите объекты исследования коллоидной химии.
2. Охарактеризуйте значение коллоидной химии для развития промышленности, науки, охраны окружающей среды.
3. Третий период, который выделяют в истории коллоидной химии – это развитие современной коллоидной химии. Укажите два предыдущих периода и назовите основные этапы и имена ученых, с которыми связан третий период. Чему были посвящены их работы?
4. Каковы тенденции развития современной коллоидной химии?
5. Что такое коллоидное состояние вещества, и каковы его признаки?
6. Как Вы думаете, какой из признаков дисперсных систем является более универсальным: гетерогенность или дисперсность? Почему?
7. Продолжите ряд примеров материи в коллоидном состоянии: типографская краска, продукты питания, туман, паутина, почва, микроорганизмы, строительные материалы, ткани, раствор крахмала или яичного белка в воде...
8. Какова связь коллоидной химии с другими науками?

**Не забудьте, что для ответа на эти вопросы, Вам необходимо прочитать 1-ю главу опорного конспекта по коллоидной химии и внимательно прослушать лекцию преподавателя!*

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Степень дисперсности есть только один из главных признаков коллоидного состояния, и многие свойства дисперсных систем являются функцией их степени дисперсности.

С. М. Липатов

Итак, из материала предыдущей главы Вы должны были усвоить, что **современная коллоидная химия – это крупная область химической науки, изучающая свойства вещества в дисперсном состоянии и поверхностные явления в дисперсных системах. А что же такое дисперсные системы?**

Дисперсные системы – это гетерогенные системы, состоящие из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Особые свойства дисперсных систем обусловлены именно малым размером частиц и наличием *большой межфазной поверхности*. В связи с этим определяющими являются свойства поверхности, а не частиц в целом. Главную роль играют *процессы, происходящие на поверхности*, а не внутри фазы. Отсюда становится понятным, почему коллоидную химию называют *физикохимией поверхностных явлений и дисперсных систем*.

Особенность дисперсных систем состоит в их дисперсности – одна из фаз обязательно должна быть раздробленной, ее называют **дисперсной фазой**. Сплошная среда, в которой распределены частицы дисперсной фазы, называется **дисперсионной средой**. Фаза считается дисперсной, если вещество раздроблено хотя бы в одном направлении. Если вещество раздроблено только по высоте, образуются пленки, ткани, пластины и т. д. Если вещество раздроблено и по высоте, и по ширине, образуются волокна, нити, капилляры. Наконец, если вещество раздроблено по всем трем направлениям, дисперсная фаза состоит из дискретных (отдельных) частиц, форма которых может быть самой разнообразной.

Какие признаки можно положить в основу классификации дисперсных систем?

Дисперсные системы можно классифицировать по многим признакам, что связано с огромным множеством объектов, которые изучает коллоидная химия. В качестве основного классификационного признака можно выделить *размер частиц* дисперсной фазы:

➤ **грубодисперсные** (> 10 мкм): сахар-песок, грунты, туман, капли дождя, вулканический пепел, магма и т. п.;

➤ **среднедисперсные** (0,1–10 мкм): эритроциты крови человека, кишечная палочка и т. п.;

➤ **высокодисперсные** (1–100 нм): вирусы, дымы, муť в природных водах, искусственно полученные золи различных веществ, водные растворы природных полимеров (альбумин, желатин и др.) и т. п.;

➤ **наноразмерные** (1–10 нм): молекула гликогена, тонкие поры угля, золи металлов, полученные в присутствии молекул органических веществ, ограничивающих рост частиц, углеродные нанотрубки, нанонити из железа. (Вспомните эволюцию взглядов на верхнюю границу размеров частиц нанодисперсных систем и обоснуйте её.)

Здесь отметим, что классификацию дисперсных систем по размеру частиц мы рассматриваем первой неслучайно. *Именно размер частиц (линейный размер, а не вес и не число частиц атомов в частице!) является важнейшим количественным показателем дисперсных систем, определяющим их качественные особенности.* По мере изменения размеров частиц изменяются все основные свойства дисперсных систем: реакционная, адсорбционная способность; оптические, каталитические свойства и т. д. Современная коллоидная химия изучает дисперсные системы с широким диапазоном размеров частиц: от *грубодисперсных* (10^{-6} – 10^{-4} м) до *высокодисперсных* или собственно *коллоидных* (10^{-9} – 10^{-7} м). (Как Вы поясните тот факт, что системы с частицами, имеющими размер более 10^{-6} м, также рассматривает коллоидная химия?)

В какой области размеров специфические свойства дисперсных систем проявляются особенно интенсивно?

В области коллоидной степени дисперсности, т. е. в области размеров от 1 нм до 0,1 мкм. По размеру частиц коллоидные системы занимают промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярными системами. Можно считать, что в коллоидных системах достигается высшая степень раздробленности вещества, при которой сохраняются понятия «фаза» и «гетерогенность». Уменьшение размеров частиц еще на порядок переводит системы в гомогенные. По мнению Ребиндера, нижней границей размеров частиц, к которым еще применимо понятие «фаза», является 1 нм.

Вещества, полученные в коллоидном состоянии, как правило, обладают более интенсивной окраской, большей прочностью и

твердостью по сравнению с массивными телами такого же химического состава. Многие вещества, практически нерастворимые, заметно растворяются, находясь в высокодисперсном состоянии. При увеличении степени дисперсности веществ, наряду с изменением указанных свойств, появляются и совершенно новые, характерные только для коллоидного состояния свойства. Такие свойства связаны главным образом с тем, что структура мелких частиц, состоящих из небольшого числа атомов или атомных группировок, отличается от кристаллической структуры объемных фаз. При измельчении твердых материалов до наноразмерного состояния наблюдается переход от зонной электронной структуры к набору отдельных электронных уровней, что, наряду с поверхностными явлениями, обуславливает возникновение нетипичных для объемных фаз электрофизических, адсорбционно-каталитических и оптических свойств. Так, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, являющийся полупроводником *n*-типа, будучи полученным в виде тонких пленок в высокодисперсном состоянии ведет себя как полупроводник *p*-типа. Эффективность и характер взаимодействия субстрата с катализатором зависят от его коллективных электронных свойств: расположения энергетических зон и локальных уровней электронов, работы выхода электрона, концентрации носителей тока и др., которые в случае коллоидно-дисперсных материалов определяются именно их дисперсностью и состоянием поверхности.

Чем же объясняется своеобразие свойств вещества в коллоидном состоянии?

Резкое изменение свойств вещества с повышением дисперсности связано с быстрым увеличением суммарной поверхности раздела между частицами и средой. Большая поверхность раздела создает в коллоидных системах большой запас поверхностной энергии, который делает коллоидные системы термодинамически неустойчивыми и чрезвычайно реакционноспособными. В этих системах легко протекают самопроизвольные процессы, приводящие к снижению запаса поверхностной энергии: адсорбция, коагуляция (слипание частиц), образование макроструктур, в том числе самоорганизующихся высокодисперсных наноструктур. Таким образом, самые важные и неотъемлемые черты всякой дисперсной системы – *гетерогенность* и *высокая дисперсность* – полностью определяют свойства и поведение этих систем.

Одной из центральных проблем коллоидной химии является рассмотрение изменения свойств по мере увеличения степени

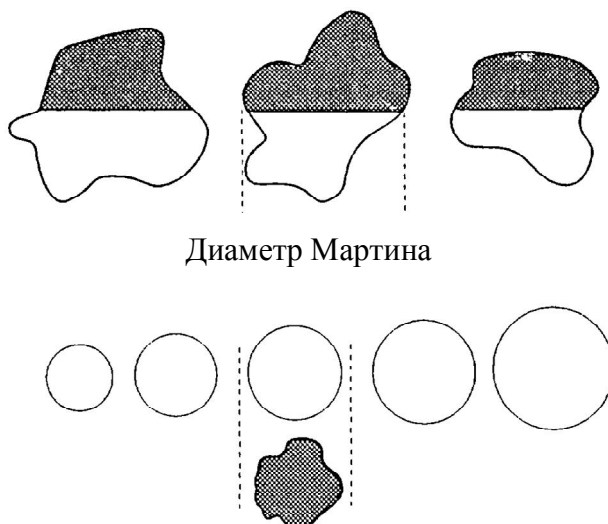
раздробленности (дисперсности) дисперсной фазы. Говоря о раздробленности, необходимо знать ее количественную характеристику.

Какие основные характеристики являются количественной мерой раздробленности вещества?

Их три:

1. Характеристический размер частиц – a ; [см, м].

Для сферических частиц это *диаметр* сферы d , для кубических – ребро куба l . Для определения размеров частиц неправильной формы существует несколько способов (Рис. 4). Причем иногда удобно пользоваться микрофотографиями частиц и определять их размер по *диаметру Мартина* (линия, которая делит площадь проекции частицы на две части) или с помощью *прозрачных шаблонов*, где d соответствует диаметру окружности, которая имеет то же поперечное сечение, что и частицы.



Диаметр Мартина

Рис. 4. Методы определения размеров частиц неправильной формы.

2. Дисперсность (раздробленность) – D .

Это величина, обратная характеристическому размеру частиц: $D = 1/a$; [см⁻¹, м⁻¹].

3. Удельная поверхность – $S_{уд}$.

Это площадь межфазной поверхности, отнесенная к единице объема дисперсной фазы или ее массы. Если система состоит из n частиц, то

$$S'_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{общ}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{S_{\text{уд}} \cdot n}{V_{\text{общ}} \cdot n} = \frac{S_{\text{уд}}}{V_{\text{общ}}}, \left[\frac{\text{м}^2}{\text{м}^3} = \frac{1}{\text{м}} \right].$$

$$S''_{\text{св}} = \frac{S_{\text{св}}}{m_{\text{св}}} = \frac{S_{\text{св}} \cdot n}{m_{\text{св}} \cdot n} = \frac{S_{\text{св}}}{m_{\text{св}}} = \frac{S_{\text{св}}}{V_{\text{св}} \cdot \rho_{\text{св}}} = \frac{S_{\text{св}}}{V_{\text{св}} \cdot \rho_{\text{св}}} = \frac{S'_{\text{св}}}{\rho_{\text{св}}} \cdot \left[\frac{1}{\text{св}} \right].$$

Как влияет геометрия частиц на величину площади удельной поверхности?

Пусть материал с плотностью ρ существует в виде цилиндрических частиц с радиусом R и длиной L . Площадь каждой цилиндрической частицы равна сумме площадей двух оснований и поверхности цилиндра:

$$S'_{\text{св}} = 2\pi R^2 + 2\pi RL.$$

Объем каждой цилиндрической частицы равен $\pi R^2 L$, а ее масса – $\rho \pi R^2 L$.

Для ансамбля из n частиц суммарная площадь, поделенная на суммарную массу, и даст удельную поверхность:

$$S''_{\text{св}} = \frac{n(2\pi R^2 + 2\pi RL)}{\rho \pi R^2 L} = \frac{2(R^2 + RL)}{\rho R^2 L} = \frac{2}{\rho} \left(\frac{1}{L} + \frac{1}{R} \right).$$

Для тонких стержней, когда $L \gg R$: $S''_{\text{св}} = \frac{2}{\rho} \cdot \frac{1}{R}.$

Для плоских дисков, когда $L \ll R$: $\frac{2}{\rho} \left(\frac{1}{L} \right).$

Отсюда следует, что величину площади удельной поверхности определяет *самый меньший размер*. (А теперь выведите самостоятельно формулу для расчета $S''_{\text{св}}$ частиц, имеющих форму конуса.)

Следующим вариантом классификации дисперсных систем является классификация по числу характеристических размеров или по геометрической форме частиц дисперсной фазы. Какие типы дисперсных систем принято выделять в зависимости от числа характеристических размеров частиц дисперсной фазы?

Форма частиц дисперсной фазы может быть очень разнообразной в зависимости от условий получения вещества. Например, 1 м^3 исходного вещества принципиально возможно раздробить на кубики с длиной ребра $l = 10^{-8} \text{ м}$, вытянуть в нить с сечением $10^{-8} \times 10^{-8} \text{ м}$ или

расплющить в пластину (пленку) толщиной 10^{-8} м. В каждом из этих случаев система будет коллоидно-дисперсной, обладающей значительной удельной поверхностью и поверхностной энергией. Соответственно выделяют системы:

➤ **трехмерные** или **корпускулярные** (твердые частицы, капли, пузыри): пыль, туман, почва, растворимый кофе, эритроциты в плазме крови, яичный белок, муть в природных водах, вирусы, бактерии;

➤ **двумерные** или **фибриллярные** (нити, поры, волокна): паутина, волосы, тонкие поры в угле, хлебобулочных изделиях, капилляры, нервные клетки, мышечные волокна;

➤ **одномерные** или **ламинарные** (пленки): пленки нефти или масла на воде, защитные пленочные покрытия на металлах, «просветляющие» оптику пленки, тонкие полимерные пленки (мембраны), в том числе клеточные мембраны.

Вы уже усвоили, что дисперсные системы состоят из дисперсной фазы и дисперсионной среды. При этом необходимым условием существования дисперсных систем является нерастворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде. Однако возникает вопрос: а реализуется ли в дисперсных системах взаимодействие между фазами и что под этим подразумевается?

Под взаимодействием фаз дисперсных систем подразумевают процессы сольватации (гидратации в случае водных систем), т. е. образование сольватных (гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы. Соответственно по интенсивности взаимодействия между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды (только для систем с жидкой дисперсионной средой) по предложению Г. Фрейндлиха различают следующие дисперсные системы:

➤ **лиофильные** (гидрофильные, если ДС – вода): мицеллярные растворы ПАВ, критические эмульсии, микроэмульсии, водные растворы некоторых природных ВМС, например, белков (желатина, яичного белка), полисахаридов (крахмала). Для них характерно сильное взаимодействие частиц ДФ с молекулами ДС. В предельном случае наблюдается полное растворение. Лиофильные дисперсные системы образуются самопроизвольно вследствие процесса сольватации. Термодинамически агрегативно устойчивы. Возрастание энергии в процессе диспергирования, связанное с увеличением поверхности, компенсируется уменьшением энтропии в процессе сольватации и

ростом энтропии за счет участия частиц в поступательном броуновском (тепловом) движении. Термодинамически агрегативно устойчивы, т.е. устойчивы в отношении образования агрегатов коллоидных частиц. Процесс слипания коллоидных частиц называют **коагуляцией**, а в случае частиц жидкости – **коалесценцией**. В более широком смысле термин «коагуляция» используется для обозначения явления потери золями устойчивости, т.е. полного разделения фаз в золе;

➤ **лиофобные** (гидрофобные, если ДС – вода): эмульсии, суспензии, золи. Для них характерно слабое взаимодействие частиц ДФ с молекулами ДС. Самопроизвольно не образуются, для их образования необходимо затратить работу. Термодинамически агрегативно неустойчивы (т. е. имеют тенденцию к самопроизвольной агрегации частиц дисперсной фазы), их относительная устойчивость (так называемая **метастабильность**) обусловлена кинетическими факторами (т. е. низкой скоростью агрегации).

По агрегатному состоянию фаз В. Оствальд предложил ставшую весьма распространенной классификацию:

ДС ДФ	Жидкая	Газообразная	Твердая
Твердая	Т/Ж – суспензии, золи: суспензии металлов и других твердых частиц, золи металлов и их оксидов	Т/Г – пыли, дымы, порошки: промышленные выбросы твердых частиц в атмосферу, дым от костра, песчаные бури, мучная и дорожная пыль в воздухе	Т/Т – сплавы, твердые коллоидные растворы: сплавы металлов, оксидные и металлоксидные композиционные материалы, минералы
Жидкая	Ж/Ж – эмульсии, кремы: молоко, сметана, нефть, косметические кремы	Ж/Г – аэрозоли с жидкой ДФ: туман, капли дождя, распыленная струя охлаждающей жидкости, распыленные в воздухе духи, туманы	Ж/Т – пористые тела, заполненные жидкостью, капиллярные тела, гели: клетки живых организмов, жемчуг, глины, яблоко
Газообразная	Г/Ж – пены, газовые эмульсии: мыльная пена, пивная пена, минеральная вода	–	Г/Т – пористые и капиллярные системы, ксерогели: пемза, активированный уголь, силикагель, пенопласт, древесина, бумага, картон

Итак, принципиально возможно существование 9 комбинаций агрегатных состояний частиц ДФ и ДС. А Вы догадались, почему мы оставили незаполненной строку для систем Г/Г?

Систему с газообразными ДФ и ДС как коллоидную рассматривать не стоит, поскольку газы растворимы друг в друге и образуют гомогенную систему, т. е. не выполняется необходимое для образования коллоидной системы требование гетерогенности. Поэтому образование дисперсных систем типа Г/Г с явными границами раздела фаз невозможно, однако и в газовых смесях возникают неоднородности, обусловленные флуктуациями плотности и концентрации, что до некоторой степени роднит эти системы с дисперсными. Например, по характерным оптическим свойствам: голубой цвет неба связан с рассеянием света на неоднородностях атмосферы.

Интересно отметить, что существуют также дисперсные системы, состоящие только из одной фазы. Например, космическая пыль в безвоздушном космическом пространстве (вакууме) может рассматриваться как однофазная дисперсная система.

Как учитывается взаимодействие частиц дисперсной фазы при выделении классификационных типов дисперсных систем?

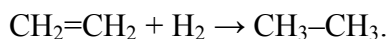
В соответствии с кинетическими свойствами дисперсной фазы различают *свободнодисперсные* и *связнодисперсные* системы. Выделяют также разбавленные и концентрированные системы. В связнодисперсных системах одна из фаз структурно закреплена (между частицами реализуется взаимодействие, они «связаны» друг с другом), и ее частицы не могут перемещаться свободно. В свободнодисперсных системах частицы обособлены и участвуют в тепловом движении и диффузии. В разбавленных связнодисперсных системах частицы образуют сплошную пространственную сетку (дисперсную структуру) – возникают *гели*. Дисперсные системы любого типа, полученные в концентрированном состоянии (пасты, мази, густые золи, кремы, густые аэрозоли и т. п.), также относят к связнодисперсным системам. В концентрированных дисперсных системах независимое движение частиц дисперсной фазы затруднено, и для них характерна некоторая степень структурированности, что и позволяет их рассматривать как связнодисперсные системы.

А знаете ли Вы о существовании классификации дисперсных систем по характеру распределения фаз, образованных дисперсными частицами и дисперсионной средой?

Согласно данной классификации наиболее распространенным видом дисперсных систем является система, состоящая из дисперсионной среды, представляющей собой сплошную (*континуальную*) макроскопическую фазу – газ, жидкость или твердое тело. В ряде случаев дисперсионная среда состоит из сообщающихся друг с другом тонких прослоек (каналов), размеры которых малы и соответствуют размерам частиц дисперсной фазы. По существу в этом случае обе фазы являются дисперсными. Такие системы называют *биконтинуальными*. Пример: пористая среда с частицами и пора́ми дисперсных размеров.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что такое дисперсные системы? Приведите примеры дисперсных систем.
2. Какие дисперсные системы изучает коллоидная химия? Являются ли объектами изучения коллоидной химии системы:
 - а) мелкая галька на морском дне;
 - б) сладкий чай в стакане;
 - в) сорбент с открытой пористостью (поры связаны в единую систему);
 - г) клеточная мембрана, т. е. оболочка клетки, которая состоит из двух или четырех слоев больших органических молекул липидов и белков?
3. К чему приведет неограниченное диспергирование гетерогенной дисперсной системы?
4. Чем определяется своеобразие свойств вещества в коллоидном состоянии?
5. Какие количественные характеристики дисперсности существуют?
6. Рассчитайте удельную поверхность частиц кубической формы с длиной ребра $l = 10^{-8}$ м, нитей с сечением $10^{-8} \times 10^{-8}$ м и пленки толщиной 10^{-8} м.
7. Найдите общую поверхность 1 кг сферических частиц угля, если средний диаметр частиц $7 \cdot 10^{-2}$ мм, а плотность угля $1,8 \cdot 10^3$ кг/м³.
8. Удельная поверхность силикагеля равна $8,3 \cdot 10^3$ м²/кг. Рассчитайте средний диаметр частиц силикагеля, если его плотность равна $2,2$ г/см³.
9. Коллоидные частицы палладия (Pd) в матрице из оксида алюминия катализируют реакцию гидрирования этена с образованием этана:



В таблице приведены характеристики различных катализаторов.

Диаметр частиц Pd (Å)	55	75	75	115	145
Концентрация частиц Pd (ppm [*])	170	250	200	250	250
Выход этана в пересчете на 25 мг катализатора (%)	50	45	40,5	38,5	29

* ppm (parts per million) – количество искоемых частиц на миллион всех частиц композиции.

- а) Проанализируйте зависимость активности катализатора от массы Pd и от площади удельной поверхности частиц Pd.
- б) На основании результатов Вашего анализа сделайте вывод о том, связана ли активность катализатора со свойствами объемной фазы Pd или она определяется именно особым состоянием поверхности частиц Pd.

10. Что такое лиофильные коллоиды? Что такое лиофобные коллоиды? Приведите несколько примеров.

11. Перечислите основные признаки, положенные в основу классификации дисперсных систем.

12. Что означает термин «стабильность» применительно к коллоидным системам? В чем разница между кинетической и термодинамической стабильностью коллоидов?

13. Приведите не менее пяти примеров термодинамически устойчивых коллоидных систем.

14. Поясните общее и разницу между терминами «коагуляция» и «коалесценция». Приведите пять примеров процессов, в которых имеет место агрегация частиц.

15. Приведите названия дисперсных систем, образованные от латинских слов «частица», «нить», «пленка». На каком признаке основана эта классификация?

16. Охарактеризуйте дисперсные системы, приведенные ниже и описанные А. Блоком в стихотворении «Незнакомка», основываясь на классификации по агрегатному состоянию и размеру частиц дисперсной фазы: холодное молоко, горячее молоко, сливочное масло, маргарин, хлеб, зубная паста, описанные алхимиками коллоидные растворы золота, драгоценные камни, противопожарная пена, кровь, активированный уголь.

«...дыша духами и туманами,
Она садится у окна...»
«...вдали над пылью переулочной,
Над скукой загородных дач...»

17. Какое отношение к коллоидной химии имеют растворы полимеров? Какие типичные коллоидные системы на основе полимеров Вы знаете?

3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Приготовление искусственных минеральных коллоидов является работой весьма деликатной в виду характерной для них нестойкости.

А. Менье

Среди дисперсных систем наиболее четко выраженными коллоидно-химическими свойствами обладают системы с размером частиц 10^{-9} – 10^{-7} м. Именно эти системы называют *истинно коллоидными* или просто *коллоидными* системами. Наиболее типичными их представителями являются золи, т. е. высокодисперсные системы Т/Ж или Т/Г (аэрозоли). Как Вы узнали из предыдущей лекции, коллоидные системы занимают промежуточное положение между истинными растворами (молекулярно- или ионно-дисперсными системами) и грубодисперсными системами. Соответственно для получения коллоидных систем принципиально могут быть использованы два подхода.

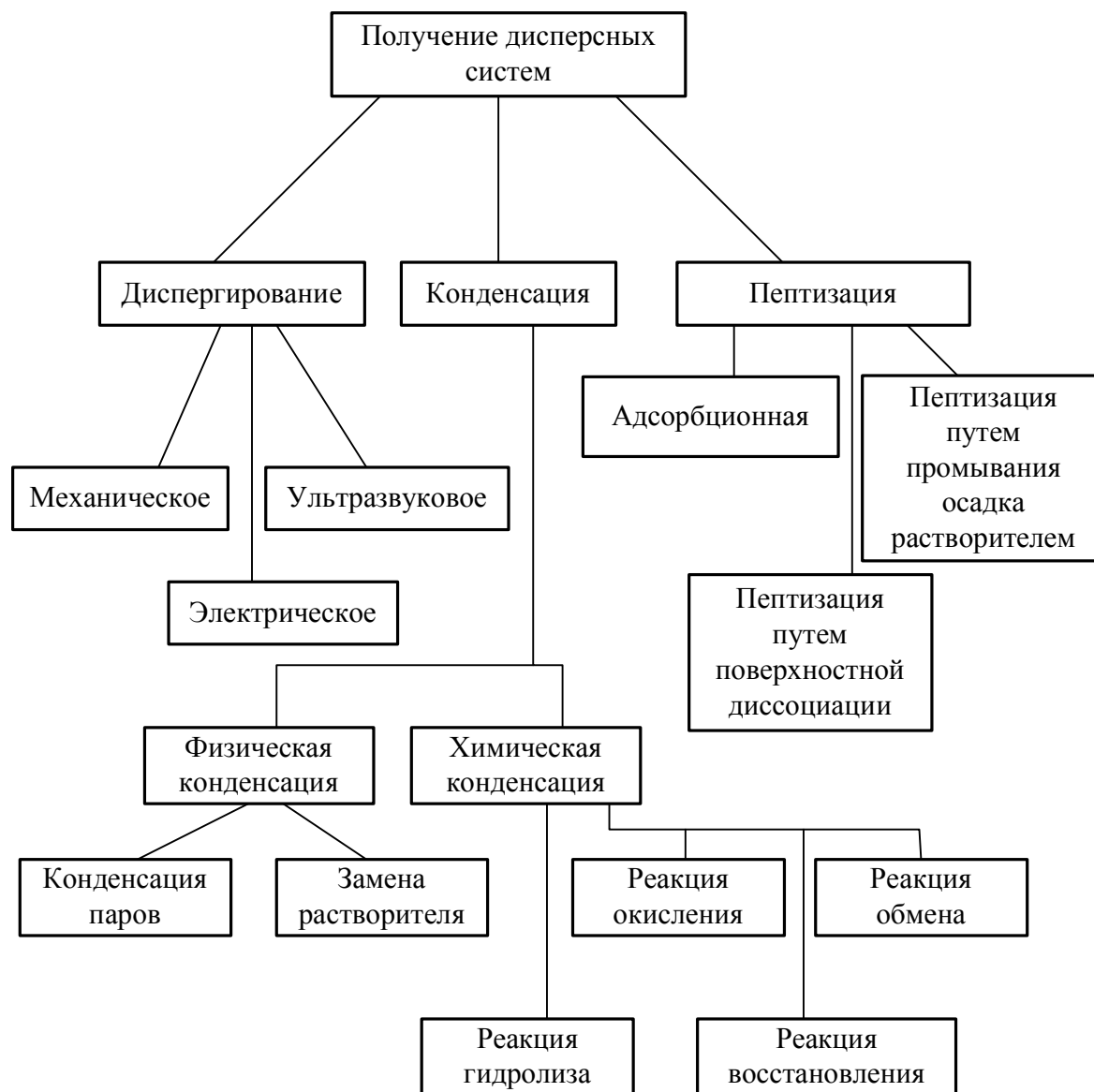
Коллоидные системы могут быть получены либо путем ассоциации (*метод конденсации*) молекул или ионов истинных растворов, либо увеличением степени раздробленности частиц ДФ грубодисперсных систем (*метод диспергирования*). При этом достигается коллоидная степень дисперсности (10^9 – 10^7 м⁻¹).

Диспергирование и конденсация – два общих подхода к получению не только золь, но и других дисперсных систем: порошков, суспензий, эмульсий.

Возникает вопрос, а достаточно ли для получения стабильных в течение длительного времени коллоидов только достижения требуемой степени дисперсности?

Вспомним классификацию дисперсных систем по характеру взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой. Так, для систем, в которых указанное взаимодействие сильно выражено, т. е. *лиофильных*, реализуется *самопроизвольное образование*, причем образующиеся системы *термодинамически устойчивы* относительно процессов слипания (агрегации) частиц и соответственно последующего расслоения на отдельные фазы. Получение лиофильных систем не требует специальных приемов (например, введения стабилизатора) для повышения их устойчивости. Примерами

лиофильных систем могут быть критические эмульсии, мицеллярные растворы ПАВ, растворы некоторых ВМС (например, растворы яичного белка, крахмала или желатина в воде образуются самопроизвольно и в дальнейшем не расслаиваются).



Для *лиофобных* систем, напротив, характерно слабое взаимодействие между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды (малое сродство). Выигрыш энергии от сольватации частиц дисперсной фазы молекулами дисперсионной среды, а также увеличение энтропии системы (*Подумайте, за счет чего здесь возрастает энтропия.*) не компенсирует полностью избыточную энергию на межфазной поверхности, которая накапливается в системе в процессе

диспергирования в результате увеличения площади межфазной поверхности. Такие системы *термодинамически неустойчивы*. Они могут быть получены путем *принудительного диспергирования или конденсации*, т. е. для их образования требуется затратить внешнюю работу. Для стабилизации лиофобных систем необходимо присутствие стабилизатора, который концентрируется на межфазной поверхности и понижает общую энергию системы, а также образует оболочки, физически препятствующие агрегации частиц. Роль стабилизатора могут выполнять электролиты, ПАВ, белковые соединения и т. п. Лиофобными дисперсными системами являются, например, водные суспензии и золи твердых частиц (металлов, оксидов металлов и др.), которые слабо взаимодействуют с водой, эмульсии слабо взаимодействующих жидкостей (вспомните, например, как при приготовлении зеленого салата Вы смешиваете растительное масло и уксус), суспензии лекарственных средств в воде (Вы, наверное, не раз пользовались лекарствами с надписью «Перед употреблением взболтать!») и т. п.

Огромное разнообразие типов и форм дисперсных систем, которое встречается во всех областях жизнедеятельности человека, предполагает и многочисленность методов их получения – как общих, так и специальных. Логично рассмотреть по отдельности методы, в основе которых лежит один из подходов – конденсационный или диспергационный.

Один из основных способов диспергирования материалов – это *механическое диспергирование*. Какие приемы механического диспергирования Вы знаете? Приведите примеры материалов, получаемых таким образом в промышленности.

Действительно, механическое диспергирование – основной способ измельчения материалов, который применяется в промышленности и повсеместно встречается в природе. При механическом диспергировании преодоление межмолекулярных сил и накопление поверхностной энергии в процессе дробления происходят при совершении над системой внешней механической работы. Механическое диспергирование осуществляют различными способами: истиранием, раздавливанием, раскалыванием, распылением, барботажем (пропусканием струи воздуха через жидкость), встряхиванием, взрывом, действием звуковых и ультразвуковых волн и т. п. В промышленности так получают стройматериалы (цемент, бетонную крошку, сухие краски, шпатлевки и иные строительные смеси в виде сухих порошков и суспензий), лекарственные средства (порошки, мази, пасты, эмульсии), пищевые

продукты (пряности, молотый кофе). Механическим диспергированием обычно удается получить дисперсные системы только с довольно большим размером частиц (не менее 100 нм).

Измельчением получают дисперсные системы Т/Т, Т/Ж и Ж/Ж. Чаще всего измельчение проводят в дробилках, жерновах и мельницах различной конструкции (рис. 5).

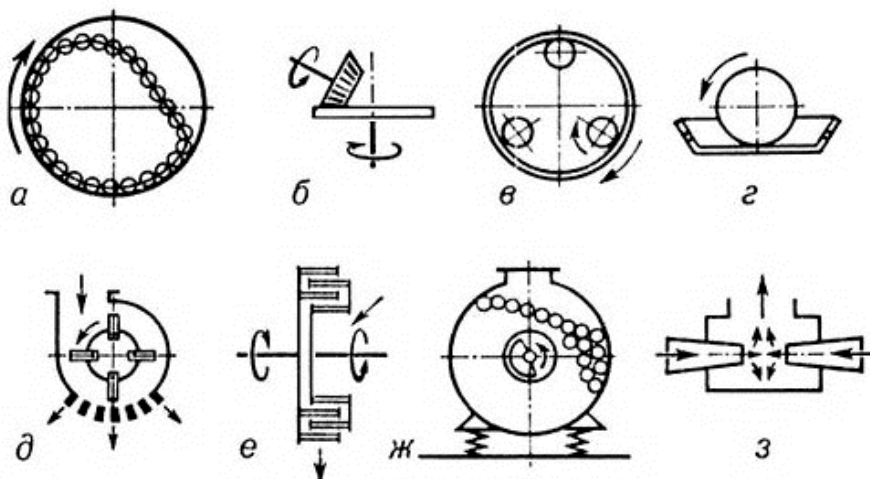


Рис. 5. Конструкции измельчающих устройств: а – шаровые, б – роликовые, в – кольцевые, г – фрикционно-шаровые, д – молотковые, е – пальцевые, ж – вибрационные с качающимся корпусом, з – струйных без дробящих тел.

Самое тонкое диспергирование твердых и жидких материалов (до 100 нм) обеспечивают коллоидные мельницы (рис. 6), принцип действия которых основан на возникновении разрывающих усилий в суспензии или эмульсии под действием центробежной силы в узком зазоре между ротором и статором или между дисками.

Распыление используют для получения дисперсных систем типа Ж/Г и Ж/Ж, барботаж – для получения систем типа Г/Ж.

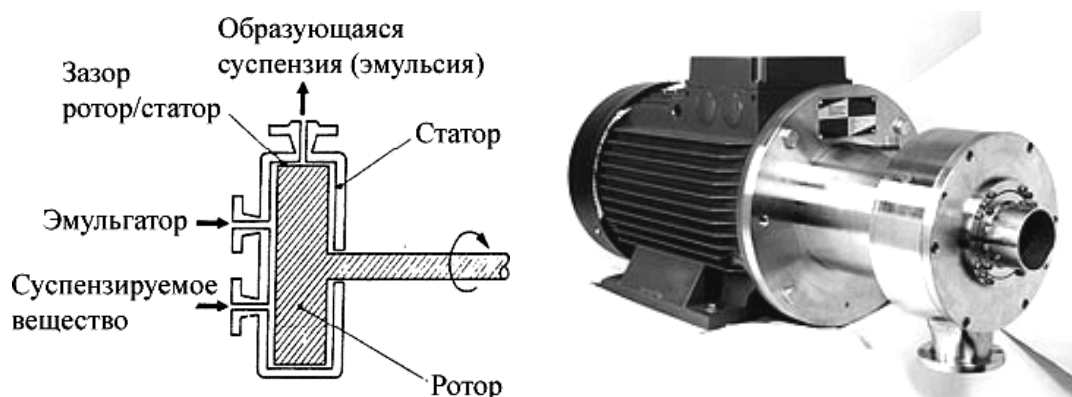


Рис. 6. Схематическое изображение и фотография коллоидной мельницы.

Зачастую возникает необходимость в измельчении материалов, обладающих высокой твердостью. В этом случае затраты времени и энергии на диспергирование могут существенно возрасти. Исходя из бытового опыта легко предложить прием, облегчающий процессы разрушения твердых частиц. Знаете ли Вы, как давно химики начали применять этот прием и кто дал ему научное толкование?

Прием, позволяющий добиться понижения прочности твердых тел в адсорбционно-активных средах (растворах ПАВ, электролитах, расплавах солей), широко используется как в быту, так и в промышленности с давних времен. Суть приема заключается в облегчении образования новой поверхности (т. е. уменьшение затрат работы, требуемой для разрушения материалов) за счет адсорбции на ней указанных веществ. Описанное явление понижения сопротивления твердых тел упругим и пластическим деформациям, научное обоснование которого дано П. А. Ребиндером в 1982 г., названо **эффектом Ребиндера**. В качестве иллюстрации эффекта Ребиндера можно привести следующие примеры: использование ПАВ (мыло, пена или гель для бритья) облегчает бритье; косить траву гораздо легче по росе или после дождя (в этом случае вода играет роль ПАВ!). В настоящее время эффект Ребиндера используется в большинстве технологических процессов, включающих стадии размельчения материалов.

Обратите внимание: важность механического диспергирования подчеркивается тем, что оно выделено в индивидуальную группу методов и рассматривается отдельно от физического диспергирования. На чем основаны методы физического диспергирования и чем они отличаются от механического диспергирования?

Физическое диспергирование, в отличие от механического, предполагает использование таких приемов измельчения материалов, которые не требуют затрат механической работы (частного случая физической работы); при этом химический состав диспергируемых веществ и материалов, из которых изготовлены детали диспергирующих устройств, не изменяется. Это главным образом методы, основанные на использовании звуковых (чаще ультразвуковых) волн и электрического потенциала.

Так, для диспергирования не очень прочных материалов в настоящее время достаточно широко применяют **ультразвуковой метод**, основанный на возникновении в жидкости или твердом теле локальных сжатий или растяжений при прохождении волны высокой энергии, а

также вследствие образования и «схлопывания» полостей, заполняемых растворенными в жидкости газами. Это явление называют **кавитацией**. В результате за короткие промежутки времени (10^{-4} – 10^{-5} с) возникают огромные локальные изменения давления ($\sim 10^8$ Па). Таким методом получают коллоидные растворы серы, гипса, графита, лекарственных веществ, полимеров. Ультразвуковое диспергирование часто используется в лабораторных условиях для получения золь оксидов и гидроксидов металлов.

К электрическим методам физического диспергирования относят **метод распыления заряженных частиц материалов в электрическом поле** (его используют главным образом при дроблении жидкостей на капли) и **метод диспергирования в колебательном разряде высокого напряжения**. Таким образом, в зависимости от вида внешней работы диспергационные методы можно подразделить на механическое диспергирование и физическое (ультразвуковое и электрическое диспергирование).

В качестве физико-химических методов диспергирования рассматривают пептизацию и метод электрического распыления материалов в вольтовой дуге (метод Бредига).

Пептизацией называют переход осадков в коллоидный раствор под действием специальных стабилизирующих добавок (**пептизаторов**), либо за счет удаления из системы ионов, способствующих агрегации частиц. В роли пептизаторов могут выступать раствор электролита, поверхностно-активного вещества или растворитель. Пептизировать можно только 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. Пептизацию относят к методам диспергирования условно, так как в ее основе лежит и метод конденсации, т. е. предварительное получение агрегатов из истинных растворов. Метод пептизации, в отличие от других диспергационных методов, позволяет также добиться получения коллоидных систем с размером частиц до 1 нм, что характерно в основном для методов конденсации.

Суть **метода электрического распыления материалов в вольтовой дуге (метод Бредига)** состоит в том, что через охлаждаемую дисперсионную среду пропускают электрический ток между электродами, изготовленными из материала, коллоидный раствор

которого хотят получить. Таким методом в основном получают золи металлов. В данном случае метод основывается только на физическом распылении металлов с последующей конденсацией паров. При введении в дисперсионную среду дополнительных реагентов (окислителей, комплексообразователей) возможно получение оксидов и других соединений металлов за счет протекания химических реакций. Метод, изобретенный Г. Бредигом, может рассматриваться и как конденсационный метод.

Вопросы и задания для самоконтроля знаний

1. Какими методами получают коллоидные системы?
2. В чем сущность диспергационных методов получения дисперсных систем?
3. Продолжите фразу: «В зависимости от вида внешней работы, которая совершается над грубодисперсной системой, диспергационные методы можно подразделить на...»
4. Перечислите процессы, которые имеют место при получении дисперсных систем по методу Г. Бредига.
5. Как Вы думаете, какой из диспергационных методов лучше применить для диспергирования крахмала, графита, серы?
6. Считается, что ультразвуковой метод диспергирования наиболее приемлем для получения суспензий лекарственных веществ. Как Вы думаете, почему?
7. К какому виду диспергирования относится пептизация? Что это за метод?
8. Насколько правильно относить пептизацию к диспергационным методам?
9. Какие виды пептизации Вам известны?
10. Рассмотрите получение золя CaSO_4 методом адсорбционной пептизации, используя в качестве исходных веществ CaCl_2 и H_2SO_4 и CaCl_2 в качестве пептизатора. Напишите формулу мицеллы и укажите знак электрического заряда коллоидных частиц этого золя. Поясните строение мицеллы и механизм ее образования.
11. Поясните, как формируется мицелла в соответствии с правилом Панета – Фаянса при пептизации свежеприготовленного осадка PbCl_2 раствором HCl . Назовите составные части мицеллы.
12. На примере мицеллы, полученной способом, описанным в вопросе 10, поясните, что такое двойной электрический слой (ДЭС).
13. Опишите, что происходит с ДЭС при получении золя пептизационным методом промывания осадка растворителем. В качестве примера возьмите золь H_2SiO_3 , стабилизированный Na_2SiO_3 .

4. КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. ОЧИСТКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Возникновение дисперсной системы в результате образования (и последующего роста) зародышевых частиц новой стабильной фазы возможно в любой метастабильной системе.

Е. Д. Шукин

В предыдущей главе были рассмотрены диспергационные методы, которые связаны с дроблением крупных частиц до желаемой дисперсности и широко используются для получения разнообразных дисперсных систем. В отличие от них конденсационные методы основаны на объединении молекул, атомов или ионов в агрегаты коллоидных размеров. Какие особенности конденсационных подходов делают их незаменимыми при получении ряда материалов в коллоидном состоянии?

К конденсационным способам получения дисперсных систем относятся *конденсация, кристаллизация и десублимация*. Они основаны на образовании новой фазы в условиях пересыщенного состояния веществ в газовой или жидкой среде. Необходимым условием конденсации является пересыщение и неравномерное распределение веществ в дисперсионной среде (флуктуации концентрации), а также образование центров конденсации или зародышей. При этом система из гомогенной переходит в гетерогенную. Конденсация и десублимация характерны для газовой, а кристаллизация – для жидкой среды.

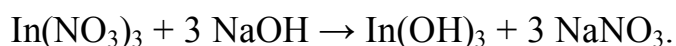
Методы конденсации не требуют специальных машин и дают возможность получать дисперсные системы с меньшим размером частиц по сравнению с диспергационными методами. В частности, диспергационные методы (за исключением метода пептизации и метода Бредига) не позволяют получать наноразмерные дисперсные системы (1–100 нм). Для этой цели обычно используют конденсационные методы. При этом в зависимости от условий синтеза формируются частицы дисперсной фазы любых размеров. Еще одно преимущество конденсационного подхода заключается в том, что он в большинстве случаев не требует существенной затраты внешней работы.

Как и в случае диспергационных методов получения дисперсных систем, выделяют *физическую, физико-химическую и*

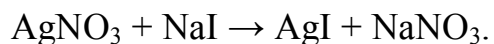
химическую конденсацию. Перечислите и охарактеризуйте основные конденсационные методы, систематизировав их по указанным признакам.

Химическая конденсация – основной конденсационный метод, основанный на проведении химических реакций, в результате которых из истинных растворов реагентов образуются малорастворимые вещества, формирующие частицы дисперсной фазы. Для химической конденсации могут быть использованы реакции всех типов: окисления-восстановления, гидролиза, обмена, замещения, нейтрализации и т. д.

Например, в процессе щелочного гидролиза получают золи гидроксида индия:



По реакции двойного обмена получают золь иодида серебра:



Среди основных физических методов конденсации выделяют **метод конденсации из паров** и **метод Рогинского – Шальникова**.

В методе конденсации из паров параметры системы регулируют таким образом, чтобы давление паров вещества, из которого планируют получить дисперсную систему, превышало бы их равновесное давление; в результате возникает пересыщение, и из гомогенной системы выделяется новая фаза в виде микроскопических частиц, т. е. образуется дисперсная система. В качестве примера можно привести возникновение тумана. Как это происходит? В дневное время суток образуется насыщенный при данной температуре водяной пар, а при более низкой ночной температуре такой пар является уже пересыщенным и формируется новая фаза – взвешенные в воздухе капельки жидкости, которые мы называем туманом.

Обратите внимание на то, что метод Бредига, который рассматривался в предыдущей главе как диспергационный, может также рассматриваться и как частный случай метода конденсации из паров, ведь он включает как стадию распыления материала, так и конденсацию образующихся в результате распыления паров!

Метод замены растворителя представляет собой физико-химический подход к получению дисперсных систем, основанный на том, что некоторые вещества хорошо растворяются в одной среде с образованием истинного раствора (канифоль в спирте, хлорид натрия в воде), а в других средах их растворимость гораздо ниже (канифоль в воде, хлорид натрия в бензоле). В таком случае при постепенном

добавлении в воду раствора канифоли в спирте происходит образование водно-спиртовой смеси; при этом растворимость канифоли резко понижается и происходит образование коллоидного раствора канифоли. Аналогичным образом получают золи хлорида натрия в бензоле, серы в воде и др.

Итак, используя один из многочисленных методов получения дисперсных систем можно синтезировать практически любое вещество в коллоидном состоянии. Как Вы уже знаете, образующиеся при этом очень мелкие частицы обладают избытком энергии по сравнению с массивными объектами. Возникает вопрос: а в каком виде частицы дисперсной фазы находятся в коллоидных растворах?

Обладая избыточной энергией, мелкие частицы стремятся ее понизить за счет процессов адсорбции молекул или ионов из дисперсионной среды либо за счет диссоциации молекул или ионных группировок, расположенных на поверхности частиц дисперсной фазы (процесс агрегации как возможный путь понижения свободной энергии здесь учитывать не будем). В результате вокруг каждой частицы формируется ионная атмосфера. *Частица с ионной атмосферой является структурной единицей коллоидного раствора и называется мицеллой.* Мицеллярное строение наиболее характерно для золь, суспензий и эмульсий.

Рассмотрим образование мицеллы на примере золя AgI.

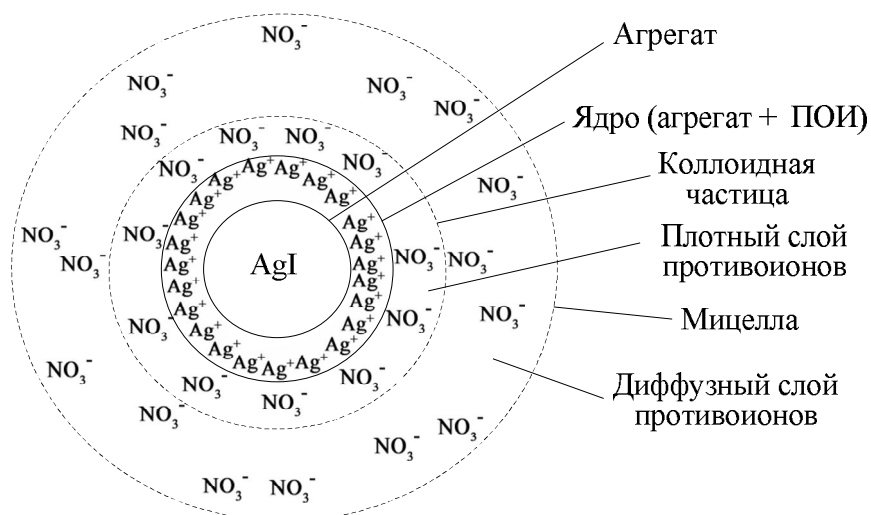
Синтез золя по реакции $\text{AgNO}_3 + \text{NaI} \rightarrow \text{AgI} + \text{NaNO}_3$ при соблюдении определенных условий (разбавленные растворы, интенсивное перемешивание) приводит к формированию AgI не в виде осадка, образованного крупными частицами, а в виде высокодисперсных (наноразмерных) частиц, которые называют **агрегатами** (Рис. 7). Избыточная энергия образовавшихся частиц приводит к тому, что на них стремятся адсорбироваться молекулы воды и присутствующие в растворе ионы.

В общем случае при синтезе реагенты берутся не в строго эквивалентных соотношениях. Пусть в реакционной смеси имеется избыток AgNO_3 по сравнению со стехиометрическим количеством. В результате реакции все имеющееся в системе количество иодид-ионов удаляется из раствора и переходит в нерастворимое соединение. Тогда в растворе остаются только ионы NO_3^- , Ag^+ и Na^+ . Возникает вопрос: какие же именно ионы будут адсорбироваться на агрегате AgI? Теоретически, любые ионы, чей химический потенциал в растворе выше их потенциала

в твердых частицах, будут стремиться адсорбироваться на поверхности агрегата. Однако логично предположить, что наиболее «охотно» будут адсорбироваться именно те ионы, которые будут образовывать наиболее прочную связь с ионами, входящими в состав агрегата. Очевидно, что такими являются ионы, которые способны достраивать на поверхности частицы кристаллическую решетку нерастворимого соединения (насыщать оборванные связи на поверхности частицы). Описанная закономерность известна как **правило Панета – Фаянса**. В результате достраивания решетки между адсорбированными ионами и агрегатом образуются прочные химические связи со значительной долей ковалентности. В данном примере такими ионами могут быть только ионы Ag^+ . В общем случае достроить решетку нерастворимого соединения способны не только ионы, входящие в состав соединения, но и другие ионы, которые близки по свойствам и размерам (изоморфны) адсорбирующимся ионам (например, ионы Mg^{2+} и Sr^{2+} изоморфны ионам Ca^{2+} , а ионы I^- и Br^- изоморфны иону Cl^-). Ионы NO_3^- и Na^+ , присутствующие в рассматриваемой реакционной системе наряду с ионами Ag^+ , способны притягиваться к агрегату лишь за счет электростатического взаимодействия (особенно слабого с учетом того, что агрегат электрически нейтрален) и соответственно уступают место ионам Ag^+ на поверхности агрегата.

Таким образом, ионы Ag^+ прочно связываются с агрегатом и, будучи заряженными, придают заряд и агрегату (равный произведению заряда иона на количество ионов). Поэтому такие ионы называются потенциалопределяющими (ПОИ), т. е. они определяют заряд ядра (ядром мицеллы называют агрегат с потенциалопределяющими ионами).

Ядро мицеллы имеет значительный заряд и притягивает из раствора противоположно заряженные ионы (**противоионы**). В данном случае это ионы NO_3^- . Противоионы в мицелле образуют два слоя, которые различаются по силе их притяжения к ядру – относительно плотный **адсорбционный слой противоионов** (в котором реализуется достаточно сильное электростатическое взаимодействие противоионов с зарядом ядра) и более удаленный от ядра **диффузный слой** («размытый») (в котором противоионы притягиваются к ядру намного меньше вследствие ослабления (*экранирования*) заряда ядра противоионами адсорбционного слоя). Противоионы адсорбционного слоя вместе с ядром образуют единую структуру относительно постоянного состава – **коллоидную частицу**.



$[AgI]_m$ – агрегат;

$[AgI]_m nAg^+$ – ядро;

$\{[AgI]_m nAg^+ (n-x)NO_3^-\}^{x+}$ – коллоидная частица;

$\{[AgI]_m nAg^+ (n-x)NO_3^-\}^{x+} xNO_3^-$ – мицелла.

Рис. 7. Схема строения мицеллы золя AgI.

Важно отметить, что в результате теплового движения или под действием электрического поля ионная структура коллоидной частицы не изменяется, т.е. ядро и противоионы адсорбционного слоя (коллоидная частица) движутся вместе. Коллоидная частица имеет заряд, меньший, чем заряд ядра, так как заряд ядра частично компенсирован зарядом противоионов. Заряд коллоидной частицы имеет большое значение для многих процессов с участием дисперсных систем и, в частности, является фактором их агрегативной устойчивости, т.к. одноименно заряженные частицы отталкиваются за счет электростатического взаимодействия, что препятствует их агрегации. Совокупность противоионов диффузного («размытого») слоя компенсируют заряд коллоидной частицы и вместе они образуют электрически нейтральную мицеллу.

Мицеллы являются структурными единицами дисперсной фазы золей, которые часто называют коллоидными растворами. Это исторически сложившееся название. Необходимо помнить различие между истинными (молекулярными, ионными) и коллоидными растворами.

Итак, Вы научились получать коллоидные растворы, узнали особенности строения мицелл, т.е. структурных единиц дисперсной

фазы. Еще Вам совершенно необходимо обратить внимание на то, что в некоторых случаях полученный золь может потерять свою стабильность и превратиться в осадок. Одной из главных причин невысокой стабильности зольей является присутствие в них большого количества различных ионов. Как Вы думаете, почему присутствие электролитов в золе способствует его коагуляции?

В нашем примере, описывающем получение золя AgI , в растворе остается значительное количество ионов – NO_3^- и Na^+ . Чем же оставшиеся ионы мешают золю? Увеличение концентрации ионов в растворе приводит к увеличению ионной силы раствора, что, в свою очередь, вызывает уменьшение толщины ионной атмосферы (сжатие ионного слоя). Следовательно, противоионы диффузного слоя располагаются уже не «размыто», а приближаются к противоионам, находящимся в адсорбционном слое, и даже проникают внутрь его, все сильнее «нейтрализуя» заряд противоионов. В результате заряд коллоидной частицы, а следовательно, и устойчивость дисперсной системы уменьшаются.

Для удаления низкомолекулярных примесей (в частности, дестабилизирующих электролитов) золи после получения часто подвергают очистке. Методы очистки зольей – диализ и ультра-фильтрация.

Что такое диализ?

Диализ основан на разнице в скорости диффузии небольших молекул или ионов и частиц коллоидных размеров через полупроницаемую перегородку – мембрану. *(Вспомните, кто впервые предложил конструкцию прибора для осуществления диализа.)* Для этих целей применяют мембраны, изготовленные из животных и растительных перепон, задубленного желатина, мембраны из коллодия, ацетата целлюлозы и целлофана, пергаментной бумаги, керамических пористых материалов и др.

Небольшие молекулы и ионы из золя проникают через мембрану и диффундируют в воду, контактирующую с мембраной, а молекулы воды при этом проникают через мембрану в обратном направлении. В результате после очистки коллоидная система оказывается разбавленной. *(Попробуйте пояснить, в результате чего и каким образом осуществляется перенос молекул и ионов через мембрану.)* Очистка коллоидных растворов таким способом требует значительного времени (дни, недели и даже месяцы). Для ускорения диализа можно применять разные приемы, например, увеличивать площадь мембраны, уменьшать

слой очищаемой жидкости или часто менять внешнюю жидкость (воду), повышать температуру, прикладывать электрическое поле (электродиализ). В частности, электродиализ позволяет закончить процесс диализа в течение нескольких часов. В производственных условиях диализом очищают от солей белки (желатин, агар-агар, гуммиарабик), красители, силикагель, дубильные вещества и др.

Еще одним способом очистки дисперсных систем является ультрафильтрация. Поясните суть данного метода.

В процессе ультрафильтрации мембраной с определенным размером пор (*каким?*) задерживаются частицы дисперсной фазы или макромолекулы, а дисперсионная среда с нежелательными низкомолекулярными примесями проходит через мембрану. Ультрафильтрация относится к баромембранным процессам, в отличие от диализа, ее проводят под давлением. При ультрафильтрации достигают высокой степени очистки зольей при одновременном их концентрировании. Иногда говорят, что ультрафильтрация – это диализ, проводимый под давлением, хотя это и не совсем верно. (*Особо любознательные из Вас могут подумать почему.*)

Применение мембран с определенным размером пор позволяет разделить коллоидные частицы на фракции по размерам и ориентировочно определить эти размеры. Так были найдены размеры некоторых вирусов. Все это говорит о том, что ультрафильтрация – это не только метод очистки коллоидных систем, но также ее можно использовать для дисперсионного анализа и для препаративного разделения дисперсных систем.

Интересным примером сочетания диализа и ультрафильтрации является аппарат «искусственная почка», предназначенный для временной замены функции почек при острой почечной недостаточности. Он воспроизводит такие функции почек, как выделение отработанных продуктов из крови, регулирование кровяного давления и водно-электролитного баланса. В искусственной почке из плазмы (плазма – жидкая часть крови) удаляются мочевины, мочевая кислота, креатинин, ионы калия, токсины и другие вещества. Аппарат оперативным путем подключается к системе кровообращения больного. Кровь под давлением, создаваемым пульсирующим насосом («искусственное сердце»), протекает в узком зазоре между двумя мембранами, омываемыми снаружи физиологическим раствором (физиологические растворы – это водные растворы, близкие по солевому составу, величине рН и другим свойствам к крови здорового человека,

например, раствор, содержащий 0,9 % NaCl и 4,5 % глюкозы). Благодаря большой площади мембран ($\sim 15\,000\text{ см}^2$) из крови за 3–4 часа удаляются все вышеперечисленные «шлаки».

Размер пор мембран для ультрафильтрации составляет величину от 1 до 10 нм. Если использовать мембраны с более тонкими порами (менее 1 нм), то происходит задержка не только дисперсных частиц, но и относительно крупных молекул и даже ионов (размер ионов в водном растворе довольно значителен благодаря образованию гидратной оболочки). Правда для проведения такого процесса требуется рабочее давление большее, чем в случае ультрафильтрации. Этот баромембранный процесс называется *гиперфильтрацией* или *обратным осмосом*.

Интересно отметить, что метод гиперфильтрации наряду с методом перегонки применяется в быту и промышленности для очистки и деионизации воды. (*Подумайте, насколько полезна для человека вода, очищенная методом обратного осмоса?*)

Укажите различия между физическими явлениями, лежащими в основе диализа и ультрафильтрации?

В результате диализа и ультрафильтрации из золь за счет избирательного переноса частиц через мембрану удаляются электролиты. Различия между этими процессами заключаются в механизме и движущей силе переноса вещества. В случае диализа очистка осуществляется за счет диффузии ионов или молекул, которые преимущественно имеют размер, намного меньший, чем размер коллоидных частиц, а в случае ультрафильтрации разделение ионов, молекул и коллоидных частиц происходит по принципу сита. Движущая сила ультрафильтрации – градиент давления, а не градиент концентрации, как в случае диализа. В процессе очистки диализом золь разбавляется, а при ультрафильтрации – концентрируется.

Вопросы и задания для самоконтроля знаний

1. Охарактеризуйте способы получения золь путем конденсации.
2. Какие условия необходимы для осуществления химической конденсации?
3. Что Вам известно о методе получения золь, предложенном Рогинским и Шальниковым?
4. При действии на ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} ионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и SO_4^{2-} в разбавленных растворах на холоде образуются плохо оседающие мелкие кристаллы, а в концентрированных растворах при нагревании образуются быстрорастущие крупные кристаллы. Объясните причину такого различия. Напишите формулы мицелл и

укажите знак электрических зарядов коллоидных частиц получающихся взвесей. Какими еще способами можно ускорить выпадение осадка в этих растворах?

5. В каком порядке следует сливать растворы:

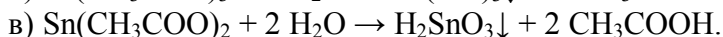
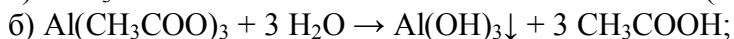
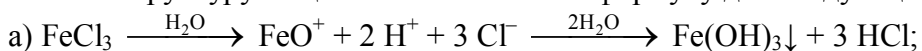
- а) H_3AsO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$;
- б) CdCl_2 и Na_2S ;
- в) H_3AsO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$;
- г) AgNO_3 и KI ,

чтобы получить коллоидную систему с частицами, несущими:

- а) положительные электрические заряды;
- б) отрицательные электрические заряды?

Напишите формулы мицелл образующихся в каждом случае золей.

6. При растворении некоторых веществ в воде происходит гидролиз, который при разбавлении раствора углубляется и приводит к образованию золя. Изобразите схематично структуру мицеллы и запишите ее формулу для следующих процессов:



7. При нагревании воды (особенно озерной или речной) до 90–95 °С происходит интенсивное образование бурых хлопьев. Объясните это явление. Почему такое явление не наблюдается при нагревании дистиллированной воды?

8. В основе производства помадных конфетных масс лежит резкое охлаждение сиропа, а в основе сахарного производства – резкое охлаждение пересыщенного раствора сахарозы. В результате какого процесса в этих случаях происходит образование частиц дисперсной фазы?

9. Облака относятся к дисперсным системам Т,Ж/Г и представляют собой взвешенные в воздушной среде капли и кристаллы воды. Какие процессы происходят в атмосфере при образовании облаков?

10. От чего и для чего очищают коллоидные системы?

11. Что такое диализ? Изобразите схему аппарата для проведения диализа.

12. Как можно ускорить диализ?

13. Что такое ультрафильтрация и чем она отличается от диализа? Дайте определение мембраны.

14. Что общего и в чем заключается особенность таких мембранных процессов, как диализ и ультрафильтрация?

5. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

Такие свойства истинных растворов, как диффузия, осмотическое давление, изменение давления пара и температур замерзания и кипения, обусловлены самопроизвольным движением молекул. Обладают ли этими свойствами коллоидные частицы, занимающие промежуточное положение между практически неподвижными крупными телами и вечно движущимися молекулами?

П. М. Кругляков

Итак, мы рассмотрели методы получения и очистки коллоидных систем. Далее, для того чтобы более четко представлять процессы, которые лежат в основе, например, вышеописанных мембранных процессов – диализа и ультрафильтрации, целесообразно рассмотреть молекулярно-кинетические свойства растворов, которые обусловлены хаотическим тепловым движением молекул и атомов. Законы этого самопроизвольного движения изучает молекулярно-кинетическая теория. Некоторые свойства растворов обусловлены этим движением, т. е. определяются не составом, а числом кинетических единиц – молекул в единице объема или массы. К ним относятся свойства, которые называются коллигативными: диффузия, осмотическое давление, различия в давлении пара и температур замерзания и кипения в случае чистого растворителя и раствора. Естественно возникает вопрос: обладают ли этими свойствами коллоидные частицы, занимающие промежуточное положение между неподвижными макроскопическими телами и вечно движущимися молекулами?

Ученые доказали, что коллоидные системы обладают молекулярно-кинетическими свойствами, к которым относятся диффузия, броуновское движение и осмос.

Броуновское движение – это непрерывное беспорядочное движение частиц микроскопических и коллоидных размеров, не затухающее во времени. Это движение тем интенсивнее, чем выше температура и чем меньше масса частицы и вязкость дисперсионной среды.

Кем было открыто броуновское движение?

Броуновское движение открыл в 1827 г. английский ботаник Р. Броун, рассматривая под микроскопом водную суспензию цветочной

пыльцы. Некоторые исследователи объясняли обнаруженное явление жизнедеятельностью пыльцы, однако позднее оказалось, что броуновское движение свойственно всем суспензиям, в том числе и суспензиям неорганических веществ.

Объяснение этого явления долгое время связывали с внешними причинами: нарушением механического равновесия, температурных условий и т. д. Л. Гуи и Ф. Экснер предположили, что оно является следствием теплового движения молекул дисперсионной среды. (*Кстати, а почему молекулы находятся в постоянном движении?*) Эта точка зрения была теоретически подтверждена А. Эйнштейном и М. Смолуховским, а затем доказана экспериментально Ж. Перреном, Т. Сведбергом и другими исследователями.

В общих чертах явление броуновского движения можно представить следующим образом. Если частица мала, то число одновременно получаемых ею ударов со стороны молекул среды не слишком велико и возникает вероятность неравномерного распределения импульсов, получаемых частицей с разных сторон. Это обусловлено как разным количеством ударов, так и различной энергией молекул среды, сталкивающихся с частицей. В результате взвешенные в жидкости частицы приобретают поступательное, вращательное и колебательное движение.

Имеет ли броуновское движение направленность?

Броуновское движение совершенно хаотично, т. е. в нем наблюдается полная равноправность всех направлений.

Что является количественной характеристикой броуновского движения?

Для количественной характеристики броуновского движения используется *средний сдвиг* $\overline{\Delta}_x$, который связан с коэффициентом диффузии *уравнением Эйнштейна – Смолуховского*: $\overline{\Delta}^2 = 2D \cdot \tau$, где D – коэффициент диффузии, τ – время диффузии.

Статистическая теория, приводящая к этому уравнению, имеет многочисленные и неоспоримые подтверждения. Результаты, полученные для частиц различной природы и размеров, показали близкое соответствие измеренных и вычисленных величин $\overline{\Delta}$, стали блестящим доказательством реальности существования молекул и подтвердили статистический характер второго закона термодинамики.

(Какие известные ученые и для чего использовали это уравнение в своих исследованиях?)

В коллоидной химии теория броуновского движения оказалась фактически первой количественной теорией.

Какое определение можно дать процессу диффузии?

Диффузией называется самопроизвольный процесс выравнивания концентрации молекул, ионов или коллоидных частиц под влиянием их теплового движения. Процесс диффузии идет самопроизвольно, поскольку он сопровождается увеличением энтропии системы. Напомним, что равномерное распределение вещества в системе отвечает ее наиболее вероятному состоянию.

Обратим ли процесс диффузии?

Процесс диффузии является необратимым, он протекает до полного выравнивания концентрации, так как хаотическое распределение частиц отвечает максимальной энтропии системы. Возвращение системы в первоначальное состояние возможно только в результате внешних воздействий. (Приведите примеры таких воздействий!)

Какой закон используется для описания количественных закономерностей стационарной диффузии?

Стационарная диффузия – простейший вариант явления диффузии. Для нее характерно постоянство во времени градиента концентрации $\left(\frac{dc}{d\tau} = \text{const}\right)$. Для количественного описания диффузии используется **закон Фика**, который был установлен по аналогии с законами переноса тепла и электричества:

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

где dQ – количество продиффундировавшего вещества; D – коэффициент диффузии; dc/dx – градиент концентрации; s – площадь, через которую идет диффузия; τ – продолжительность диффузии. (Как Вы думаете, почему перед правой частью уравнения стоит знак минус?)

Часто для описания диффузии используется **удельный диффузионный поток** – количество вещества, диффундирующее за единицу времени через сечение единичной площади:

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

Из этого уравнения ясно виден физический смысл коэффициента диффузии. (Сформулируйте его, не забыв, что речь идет о единичном градиенте концентрации.)

Запишите вывод уравнения Эйнштейна – Смолуховского, а затем сверьте его с приведенным ниже.

Рассмотрим цилиндр, заполненный коллоидной системой и разделенный полупроницаемой перегородкой MN (Рис. 8). Расстояние от стенок цилиндра слева и справа до перегородки – $\bar{\Delta}$, v_1 , v_2 – частичная концентрация справа и слева, $v_1 > v_2$.

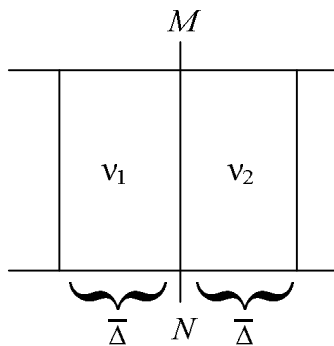


Рис. 8. Схема переноса частиц через мембрану.

Перенос коллоидных частиц в одну и другую сторону равновероятен. Количество вещества, перенесенное за время τ через перегородку MN направо:

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

Справа налево:

$$Q_2 = -\frac{1}{2} v_2 s \bar{\Delta}.$$

Количество вещества, перенесенное за время τ через поперечное сечение:

$$dQ_1 = \frac{1}{2} (v_1 - v_2) s \bar{\Delta}.$$

Выразим градиент концентрации:

$$-\frac{dv}{dx} = \frac{v_1 - v_2}{\bar{\Delta}}, \text{ откуда } (v_1 - v_2) = -\frac{dv}{dx} \bar{\Delta}.$$

Тогда

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

По Фику:

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

Приравняем:

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

Откуда получим искомое уравнение Эйнштейна-Смолуховского:

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

Вопросы и задания для самоконтроля знаний по материалу 5-й лекции

1. Что изучает молекулярно-кинетическая теория?
2. В каких явлениях проявляются молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем?
3. В чем состоит сущность броуновского движения? Чем оно обусловлено?
4. От каких факторов зависит интенсивность броуновского движения?
5. В чем значение теории броуновского движения для естествознания? Как она подтверждает статистический характер второго закона термодинамики?
6. Дайте определение диффузии. Что является движущей силой этого процесса? Каково направление диффузии?
7. В чем состоят различия между молекулярно-кинетическими свойствами коллоидных и истинных растворов?
8. Сформулируйте закон Фика и выведите уравнение Эйнштейна для коэффициента диффузии.
9. Выведите уравнение Эйнштейна – Смолуховского для среднеквадратичного сдвига.
10. Какова размерность коэффициента диффузии?
11. Мыло образует в воде мицеллы, радиус которых $r = 12,5$ нм. Определите коэффициент диффузии мицелл при 313 К, если вязкость раствора $\eta = 6,5 \cdot 10^{-4}$ Па·с.
12. Определите средний сдвиг капель микроэмульсии радиусом $r = 10$ нм за время $\tau = 4$ с при 293 К и вязкости $\eta = 10^{-3}$ Па·с.
13. Определите коэффициент диффузии в воздухе частиц радиусом $r = 1$ нм, 100 нм и 10 мкм.

6. ОСМОС. СЕДИМЕНТАЦИЯ. ДИФФУЗИОННО-СЕДИМЕНТАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

В 1914 г. немецкий физикохимик Вольфганг Оствальд обратил внимание широкой научной общественности на мир «обойденных величин», т. е. таких дисперсных систем, частицы которых больше размеров молекул, но невидимы в микроскоп. Для подобных систем характерны особые молекулярно-кинетические свойства.

А. Д. Зимон

Огромное значение для развития науки в конце XIX – начале XX в. имело изучение явлений, связанных с особенностями процессов переноса вещества в дисперсных системах. Это, во-первых, явления, связанные с направленным переносом частиц под действием поля силы тяжести или в результате их теплового движения. Вы уже знаете, что такие молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем, как броуновское движение, осмос и диффузия, обусловлены **хаотическим тепловым движением молекул**. Молекулярно-кинетические свойства проявляются в жидкой и газообразной дисперсионных средах, молекулы которых обладают определенной подвижностью.

Молекулы жидкой и газообразной дисперсионной сред находятся в постоянном движении и сталкиваются друг с другом. Средние расстояния, которые проходит молекула до столкновения с соседней молекулой, называют **средней длиной свободного пробега**. Для молекул воздуха при 273 К она составляет 71 нм, а при 298 К – 20 нм. Из приведенных данных следует, что длина свободного пробега значительно превышает размеры самих молекул.

Молекулы даже одного вещества обладают различной кинетической энергией. Тем не менее при данной температуре среднее значение кинетической энергии молекул всегда остается постоянным. Оно составляет

для одной молекулы:
$$E_1 = \frac{mv^2}{2} = \frac{3k_{\text{A}}T}{2};$$

для одного моль:
$$E = \frac{Mv^2}{2} = \frac{3RT}{2},$$

где m – масса одной молекулы; M – масса одного моль вещества; v – скорость движения молекул.

Флуктуация (отклонение от среднего) значений кинетической энергии молекул дисперсионной среды и является причиной молекулярно-кинетических свойств.

Установление и изучение молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем стало возможным в результате применения статистических методов исследования. Эти методы исследования предполагают применение к системам, состоящим из множества элементов (в данном случае молекул) теории вероятности. Исходя из допущения о беспорядочности движения отдельных молекул теория определяет наиболее вероятное сочетание для систем, состоящих из множества молекул.

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем, например, коллоидных растворов, подобны аналогичным свойствам молекулярных растворов неэлектролитов. Однако у коллоидных растворов эти свойства выражены значительно слабее, так как при одной и той же массовой доле число частиц в коллоидном растворе значительно меньше, чем в истинном. Следует обратить внимание на то, что поскольку молекулярно-кинетические свойства определяются не химическим составом вещества, а числом кинетических единиц (атомов, молекул, ионов, коллоидных частиц), то концентрацию коллоидной системы следует выражать числом частиц дисперсной фазы в единице объема системы.

Частичная или **численная концентрация** – это число отдельных частиц в единице объема дисперсной системы:

$$c_v = \frac{N_{\div}}{V_0} \cdot \frac{1}{i^3},$$

где V_0 – общий объем дисперсной системы, $N_{\div}$ – число частиц дисперсной фазы.

Связь с массой и размерами частиц такова:

$$c_v = \frac{\tilde{n}_m}{m_{\div}} = \frac{c_m}{V_{\div} \rho_{\div}} \text{ так как } N_{\div} = \frac{m_{\div}}{m_{\div}},$$

где $m_{\text{ДФ}}$ и $m_{\div}$ – это масса всех частиц дисперсной фазы и одной частицы соответственно.

Таким образом, при одной и той же массовой доле частичная концентрация тем меньше, чем крупнее частицы. Оценим порядок величины c_v для 0,1 % золя с радиусом частиц $r = 10^{-8}$ м, считая частицы в первом приближении сферическими: объем частицы $V_{\div} = 4/3\pi r^3 \approx 4 \cdot 10^{-24}$ м³, масса $m_{\div} = V_{\div} \rho_{\div} \approx 4 \cdot 10^{-24}$ дм³ $\times$ $20 \cdot 10^3$ кг/дм³ $\approx 8 \cdot 10^{-20}$ кг. В 1 дм³ 0,1 % раствора содержится 10^{-3} кг частиц, следовательно

$$c_v = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^{-20} \cdot 6 \cdot 10^{23}} \approx 2 \cdot 10^{-8} \frac{1}{i^3}.$$

Этот достаточно простой расчет показал, что частичная концентрация коллоидных растворов очень мала по сравнению с молекулярными растворами. В данном примере величина c_v в $2 \cdot 10^8$ раз меньше, чем для раствора с концентрацией 1 моль/л, поэтому численные показатели молекулярно-кинетических свойств коллоидных систем должны быть значительно ниже, чем у истинных растворов.

Это, в частности, послужило причиной ошибочного мнения Томаса Грэма, который считал, что отсутствие осмотического давления является отличительной особенностью коллоидных растворов. В действительности же, для коллоидного раствора с концентрацией $2 \cdot 10^{-8}$ моль частиц/дм³, рассчитанное по формуле $\Pi = cRT$ (c – концентрация раствора, моль/м³, за моль принято считать $6 \cdot 10^{23}$ коллоидных частиц) осмотическое давление должно составлять $4,8 \cdot 10^{-2}$ Па. Для сравнения, атмосферное давление составляет 10^5 Па. Такую величину практически невозможно измерить с необходимой точностью, учитывая погрешности осмометров.

Следовательно, ничтожно малое осмотическое давление коллоидных растворов, отмеченное многими исследователями, объясняется малым значением частичной концентрации.

Что такое осмос?

Осмоз – это односторонняя диффузия молекул растворителя через полупроницаемую мембрану при условии разности концентраций раствора по обе стороны мембраны. При разделении двух растворов различной концентрации или раствора и чистого растворителя полупроницаемой перегородкой (мембраной) возникает поток растворителя от меньшей концентрации вещества к большей, что приводит к выравниванию концентраций. Возникновение потока обусловлено тем, что число ударов молекул растворителя о мембрану со стороны более разбавленного раствора (или чистого растворителя) будет больше, чем со стороны более концентрированного раствора. Это избыточное число ударов и служит причиной перемещения растворителя через поры мембраны туда, где молекул меньше. Подобное объяснение является кинетической трактовкой причины осмоса.

Существует еще и термодинамическое объяснение осмотического переноса. Химический потенциал чистой жидкости μ_2 превышает химический потенциал той же жидкости в растворе μ_1 . Процесс идет самопроизвольно в сторону меньшего химического потенциала до тех пор, пока не произойдет выравнивание химических потенциалов, т. е. до достижения условия $\mu_1 = \mu_2$. В результате перемещения жидкости в той

емкости, куда она перемещалась, создается избыточное давление Π , которое и называется осмотическим. Осмос характерен не только для истинных, но и для коллоидных растворов.

В данном случае, если коллоидный раствор отделен от дисперсионной среды полупроницаемой мембраной, не пропускающей коллоидные частицы, возникает односторонняя диффузия молекул дисперсионной среды в коллоидный раствор, т.е. осмос. Подобно броуновскому движению и диффузии, осмос является самопроизвольным процессом. Переход растворителя в коллоидный раствор будет происходить до тех пор, пока постоянно возрастающее гидростатическое давление жидкости не воспрепятствует этому. Высота подъема жидкости относительно первоначального уровня раствора количественно определяет величину осмотического давления.

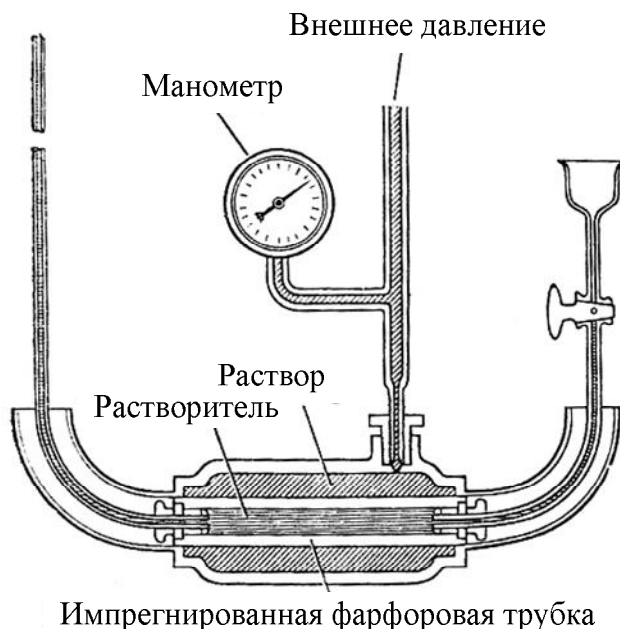


Рис. 9. Прибор для измерения осмотического давления.

Таким образом, осмотическое давление можно рассматривать как такое избыточное давление над раствором, которое необходимо для исключения переноса растворителя через мембрану. В приборе, изображенном на рис. 9, для определения осмотического давления к раствору прикладывают внешнее давление, которое точно компенсирует осмотическое, в результате чего вода не перетекает из ячейки в раствор. Как только вода начинает вытекать из ячейки, уровень жидкости в капилляре понижается.

Осмотическое давление равно тому давлению, которое производила бы дисперсная фаза (растворенное вещество), если бы она в виде газа

при той же температуре занимала тот же объем, что и коллоидная система (раствор).

Осмотическое давление не есть проявление внешнего воздействия. Оно возникает самопроизвольно, как следствие молекулярно-кинетических свойств дисперсионной среды.

Равновесное осмотическое давление для растворов неэлектролитов рассчитывают на основании закона Вант-Гоффа по уравнению:

$$\Pi = cRT,$$

где c – молярность раствора, моль/м³.

Для коллоидных систем можно записать:

$$\Pi = cRT = \frac{C_v}{N_A} RT = C_v k_A T.$$

Таким образом, Π пропорционально числу частиц растворенного или диспергированного вещества в единице объема раствора и не зависит от природы и массы частиц. При 273 К для 1 М раствора любого вещества $\Pi = 1000 \text{ моль/м}^3 \times 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \times 273 \text{ К} = 2,27 \cdot 10^6 \text{ Па}$.

Давайте еще раз сопоставим осмотические давления истинных растворов и коллоидных систем. Расчеты показывают, что в лиофобных золях вследствие их низкой агрегативной устойчивости и больших размеров частиц частичная концентрация (число частиц в единице объема!) обычно на 5–6 порядков меньше, чем в истинных растворах при той же массовой доле. Масса одной частицы золя может быть найдена простым расчетом. Допустим: диаметр частицы $d = 10^{-8} \text{ м}$, плотность вещества частицы $\rho = 2 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^3$. В предположении сферической формы объем частицы $V = \pi d^3/6 \approx 5 \cdot 10^{-23} \text{ м}^3$, масса частицы $m = V\rho = 5 \cdot 10^{-23} \times 2 \cdot 10^4 = 10^{-20} \text{ кг}$. При массовой доле золя около 0,5 % в 1 дм³ содержится $5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ частиц или $c_v = 5 \cdot 10^{-3} / (10^{-20} \times 6 \cdot 10^{23}) \approx 10^{-6} \text{ моль частиц/дм}^3$. Таким образом, концентрация частиц в золе меньше, чем в растворе с концентрацией 1 моль/л в 10^6 раз. Следовательно, осмотическое давление также должно быть ниже в 10^6 раз: $\Pi = 2,27 \text{ Па}$.

Как уже упоминалось, такая малая величина осмотического давления с трудом поддается измерению. Помимо этого, осмотическое давление, создаваемое коллоидными частицами, маскируется или искажается присутствующими в золях электролитами. Причем даже небольшая концентрация электролита значительно влияет на величину осмотического давления. *(Как Вы думаете, присутствие электролитов понижает или повышает осмотическое давление?)*

Есть еще одно обстоятельство, которое препятствует использованию измерений осмотического давления для характеристики золь. Оно связано с термодинамической неустойчивостью золь. (*Сформулируйте, к чему приводит термодинамическая неустойчивость золь. Как она сказывается на величине осмотического давления.*)

В заключение следует отметить, что осмотические явления обнаруживаются не только при наличии мембраны, препятствующей диффузии растворенных и диспергированных веществ. Подобные явления обнаруживают и в других системах, имеющих ограничения для свободного перемещения коллоидных частиц или макромолекул полимеров, например, в гелях, студнях, ионообменных адсорбентах, где частицы взаимно фиксированы в виде ажурной пространственной сетки.

Что такое обратный осмос и для чего его применяют?

В основе рассмотренного ранее метода гиперfiltrации лежит явление **обратного осмоса**. Разделение растворов методом **обратного осмоса** основано на проникновении через мембрану растворителя и задерживании растворенных веществ. Для обратного осмоса используются мембраны с размерами пор менее 1 нм. Движущей силой процесса является градиент давления. Направление движения жидкости при обратном осмосе противоположно направлению осмотического потока. По этой причине движение жидкости через мембрану под действием внешнего давления и получило название **обратного осмоса**. Перепад давления по обе стороны $\Delta p = p - \Pi$, где p – избыточное давление над раствором, Π – осмотическое давления раствора и $p > \Pi$.

Обратный осмос имеет широкий спектр использования: от очистки растворителя (в этом случае продуктом является **пермеат**, т. е. то, что проходит через мембрану, от английского *permeate* – проходить сквозь) до концентрирования растворенного вещества (в этом случае продукт – **ретант**, т. е. то, что задерживается, от английского *retained* – возвращаемый). Обратный осмос применяют для обессоливания морской воды с целью получения питьевой воды. Осмотическое давление морской воды, содержащей 3,5 масс. % растворенных солей, составляет $25 \cdot 10^5$ Па или приблизительно 25 атм. Другая важная область применения обратного осмоса – производство ультрачистой воды для полупроводниковой и медицинской промышленности.

Обратный осмос используется на стадии концентрирования, особенно в пищевой промышленности (концентрирование фруктовых соков, сахара, кофе), в гальванической технологии для концентрирования сточных вод и т. п.

Какие еще явления, связанные с молекулярно-кинетическими свойствами дисперсных систем, Вам известны?

Седиментация – это еще одно из явлений, связанных с молекулярно-кинетическими свойствами дисперсных систем.

Седиментацией называют процесс оседания (в редких случаях всплывание) частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести. Седиментация характерна для суспензий. В эмульсиях, наоборот, частицы дисперсной фазы обычно всплывают. *(Как называется всплывание капель в эмульсии? Чем оно обусловлено?)*

Для ответа на последний вопрос Вам необходимо будет вспомнить, какие факторы влияют на скорость оседания частиц. Если Вы не помните уравнение для скорости седиментации, выведите его, приняв, что на частицу в жидкости действуют сила тяжести, выталкивающая сила Архимеда, а результирующая сила, заставляющая частицы седиментировать, уравновешивается силой трения, которую можно определить в соответствии с законом Стокса.

Из уравнения для скорости седиментации следует, что скорость седиментации определяется размером частиц, разностью плотностей частиц и среды, а также **вязкостью** среды. Зная скорость, можно определить радиус частиц. На этом основан **седиментационный анализ** размеров частиц в порошках, суспензиях, эмульсиях, различных взвесьях и т. д. *(Вспомните, что такое константа седиментации. Можно ли ее определить как скорость седиментации в расчете на единичное ускорение? В каких единицах она оценивается?)*

Грубодисперсные системы (например, пыль или суспензия песка в воде) седиментационно неустойчивы, поскольку их частицы тяжелы и практически не могут осуществлять теплового (броуновского) движения. *(Вспомните, каков предельный размер частиц, способных участвовать в броуновском движении.)* Наоборот, высокодисперсные системы (газы, истинные растворы) обладают высокой кинетической устойчивостью, так как им свойственны тепловое движение и способность к диффузии. Коллоидные системы (аэрозоли, лиозоли) по устойчивости занимают промежуточное положение. Что следует понимать под седиментационной устойчивостью?

Способность системы сохранять равномерное распределение частиц по объему принято называть седиментационной или кинетической устойчивостью системы. Очевидно, что о седиментационной устойчивости или неустойчивости имеет смысл говорить только при рассмотрении свободнодисперсных систем, когда каждая частица свободна в своем движении, т. е. движется независимо от других частиц. Мерой кинетической устойчивости дисперсной системы является величина, обратная константе седиментации.

Как уже указывалось, частицы коллоидных размеров не седиментируют под действием силы тяжести или седиментируют чрезвычайно медленно. Так, например, частицы кварца радиусом 0,1 мкм проходят при оседании пусть в 1 см за 86 часов.

Как можно заставить коллоидные частицы оседать быстрее?

Ускорить седиментацию можно с помощью центрифугирования, при котором на частицы действует центробежная сила, в сотни тысяч раз превышающая гравитационное поле земли. В частности, в центробежном поле с ускорением $10^5 g$ та же суспензия кварца должна оседать на 1 см всего за 3 с.

Кто впервые предложил использовать *ультрацентрифугу* для определения размера коллоидных частиц, и кто использовал эту идею для разработки конструкций ультрацентрифуг?

Вы, конечно, вспомнили имена этих известных ученых: это А. Думанский и Т. Сведберг. Думанский впервые (1907 г.) применил ультрацентрифугу для определения размеров коллоидных частиц. В 1926 г. Сведберг испытал новую модель ультрацентрифуги с масляными роторами, в которой добился 40 100 об/мин, а 5 лет спустя создал новую модель, в которой скорость вращения ротора достигло 56 000 об/мин. Со времени Сведберга принципиальное устройство ультрацентрифуги не изменилось. (*Изобразите его схематично.*) Усовершенствование шло по пути создания условий равномерного вращения ротора и новых конструкций кювет. Длинная серия усовершенствований в конструкции ротора привела к тому, что в 1936 г. центрифуга могла совершать 120 000 об/мин. При такой скорости на осаждающуюся систему действовала сила в 525 000 g.

Современная ультрацентрифуга представляет собой сложный аппарат, центральной частью которого является ротор с тончайшей регулировкой температуры и оптической системой контроля процесса

осаждения. Ультрацентрифугу можно использовать не только для определения размеров, формы, степени ассоциации и полидисперсности частиц, но и для препаративных целей, например, для разделения смесей высокомолекулярных соединений в растворах на отдельные фракции, отличающиеся размером молекул, фракционирования вирусов, нуклеиновых кислот.

Помимо скоростных ультрацентрифуг, в которых седиментация преобладает над другими молекулярно-кинетическими процессами, применение нашли ультрацентрифуги с меньшим числом оборотов (до 20 000 об/мин), в которых анализ дисперсных систем проводят в условиях седиментационно-диффузионного равновесия.

Что такое седиментационно-диффузионное равновесие?

Процесс седиментации постепенно приводит дисперсную систему к упорядоченному состоянию, т. к. оседающие частицы располагаются в соответствии с их размерами (в нижних слоях преобладают более крупные, а в верхних – более мелкие). Через определенный промежуток времени все частицы могли бы осесть, как бы малы они ни были. Однако этому противодействуют броуновское движение и диффузия, стремящиеся распределить частицы равномерно по всему объему дисперсионной среды. Между процессами седиментации и диффузии устанавливается равновесие, характеризуемое неоднородным, но постоянным распределением частиц по высоте столба суспензии. Мелкие частицы сильнее испытывают влияние диффузии и располагаются в основном в верхних слоях, более крупные частицы под действием силы тяжести располагаются в нижних слоях. Установившееся состояние системы называют **седиментационно-диффузионным равновесием**, которое характеризуется **гипсометрическим распределением частиц**. Путем подсчета частиц на двух уровнях можно определить массу и радиус частиц. *(Приведите формулу, позволяющую это сделать. Какой ученый, работая с суспензией гуммигута, использовал эту формулу для определения числа Авогадро?)* Седиментационно-диффузионное равновесие – одно из проявлений молекулярно-кинетических свойств высокодисперсных систем. Седиментационно-диффузионное равновесие устанавливается в системах с размерами частиц менее 0,1 мкм. Для частиц с размерами $\gg 1$ мкм уже наблюдается седиментация, т. е. свободное оседание частиц под действием силы тяжести. *(В каких дисперсных системах процесс диффузии преобладает над седиментацией?)*

Вопросы и задания для самоконтроля знаний

1. Для каких дисперсных систем характерно проявление молекулярно-кинетических свойств?
2. Какую роль играет флуктуация значений кинетической энергии молекул дисперсионной среды в проявлении молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем?
3. Что такое частичная концентрация применительно к коллоидным системам?
4. Определите частичную концентрацию 0,2 % золя золота ($\rho = 19,6 \text{ г/см}^3$) с размером частиц $r = 20 \text{ нм}$ и 0,4 % золя с размером частиц $r = 5 \text{ нм}$.
5. Что такое осмос? Дайте определение осмотическому давлению.
6. Приведите уравнение Вант-Гоффа. Дайте пояснения по поводу величины осмотического давления истинных растворов и коллоидных систем.
7. Назовите особенности осмотического давления коллоидных систем. Как влияет присутствие электролитов на величину осмотического давления?
8. Во сколько раз осмотическое давление раствора сока сахарной свеклы Π_1 , молекулы которого имеют диаметр $d = 0,8 \text{ нм}$, превышает осмотическое давление коллоидного раствора свекловичного сока Π_2 с диаметром частиц $d = 80 \text{ нм}$ при одинаковой суммарной массе частиц в обоих образцах на единицу объема жидкости? Плотность вещества частиц считать одинаковой.
9. Что такое обратный осмос? Для каких целей он используется?
10. Концентрирование многих пищевых продуктов (соков, сиропов и т. п.) производят обратным осмосом при давлении 17 МПа. Рассчитайте концентрацию получаемого раствора, если осмотическое давление в нем при 20 °С равно:
а) 1,48 МПа для апельсинового сока; б) 2,45 МПа для экстракта кофе.
11. Что такое седиментационная устойчивость дисперсных систем?
12. Дайте определение седиментации и выведите формулу для расчета скорости седиментации сферических частиц.
13. Что такое константа седиментации? Какова ее размерность?
14. Какая величина является мерой кинетической устойчивости дисперсной системы?
15. Получите формулу, характеризующую седиментацию частиц в центробежном поле.
16. Что такое седиментационно-диффузионное равновесие? В каких системах оно устанавливается? Запишите гипсометрический закон распределения частиц по высоте в условиях диффузионно-седиментационного равновесия.
17. Опишите устройство ультрацентрифуги. Для каких целей можно использовать ультрацентрифугирование?

7. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Коллоиды – суть тела, по-видимому, сложного состава, большого веса частицы.

Д. И. Менделеев

Вам уже хорошо известно, что основная характеристика, от которой зависят свойства дисперсных систем, – это размер частиц дисперсной фазы. Оценку дисперсности можно проводить различными методами. Совокупность таких методов называют **дисперсионным анализом**. С одним из подходов дисперсионного анализа Вы уже познакомились при изучении мембранных процессов. Это **ситовый метод**, основанный на механическом разделении частиц неодинаковых размеров путем пропускания их через сита с определенным диаметром пор. Предложите другие подходы, которые можно использовать для дисперсионного анализа.

Самый очевидный способ оценки размера частиц дисперсных систем – это **измерение параметров отдельных частиц**, например, при визуальном изучении образцов. Так, рассматривая сахар-песок или сахарную пудру, мы легко можем установить, что частицы сахара-песка более крупные и имеют форму куба; используя оптический микроскоп со шкалой или даже линейку, мы можем с определенной точностью измерить длину граней отдельных песчинок. Она составляет приблизительно 1 мм. Это в 1000 раз больше, чем характеристический размер частиц сахарной пудры. В большинстве случаев требуется оценить размер более мелких объектов, например, частиц дисперсной фазы зольей. Для этого уже необходимо использовать электронный микроскоп, который обладает гораздо большей разрешающей способностью (**электронномикроскопический анализ**). Для оценки размера частиц зольей можно использовать также расчет радиуса частиц на основании экспериментально определенного коэффициента диффузии, осмотического давления, среднего сдвига и других характеристик молекулярно-кинетических свойств. К данному подходу относятся и методы, предполагающие измерение других параметров дисперсных систем, например, массы частиц, оптической плотности пленок и т. п.

Третья группа методов дисперсионного анализа основана на **изучении свойств большого количества (ансамбля) частиц**. Среди них выделяют методы **седиментационного анализа**, методы **определения удельной поверхности частиц (адсорбционные методы)**. В последнем

случае, зная удельную поверхность и форму частиц, можно определить их размер.

Наиболее распространенным методом дисперсионного анализа является седиментационный анализ. На каком физическом принципе он основан?

Седиментационный анализ основан на различной скорости движения частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды в поле действия внешних сил. Наиболее простой вид движения частиц – это оседание под действием силы тяжести. *(Из предыдущей лекции вспомните, от каких факторов зависит скорость оседания частиц в гравитационном поле и как она связана с их размером. В каких случаях происходит не оседание, а всплывание частиц?)* Влияние размеров частиц на скорость седиментации очень существенно. Например, частицы SiO_2 с диаметром 1 нм должны оседать с высоты 1 см в течение 89 лет. Поэтому на практике седиментацию ускоряют, прикладывая дополнительные внешние воздействия: центробежное ускорение (использование ультрацентрифуги), магнитное поле (для магнитных частиц) и др.

Известно несколько вариантов проведения седиментационного анализа. Наиболее простой способ – это наблюдение за частицами, оседающими в спокойной жидкости. Предложите приемы, с помощью которых можно оценивать скорость оседания частиц на протяжении всего процесса седиментации.

Наиболее простой способ – это непосредственное наблюдение за скоростью оседания отдельных частиц с помощью линзы или микроскопа через определенные промежутки времени (*микроскопический метод*). Однако такой метод отличается невысокой точностью и не позволяет анализировать высокодисперсные системы.

Другой способ – *метод отбора проб* – основан на отборе проб изучаемой дисперсной системы с помощью пипетки на определенной высоте жидкости через установленные промежутки времени (Рис. 10). Отобранные фракции высушивают и взвешивают. Метод отбора проб дает относительно высокую точность и позволяет анализировать разбавленные суспензии (~0,5 масс. %). Однако экспериментальная процедура достаточно трудоемка и продолжительна из-за необходимости высушивания и взвешивания отдельных проб.

Весовой метод – это широко распространенный метод, основанный на измерении массы осадка, осевшего на дне сосуда или на чашку специальных весов, погруженную в жидкость (**метод Одена**).

Гидростатический метод седиментационного анализа основан на измерении зависимости гидростатического давления столба суспензии от времени (**метод Вигнера**).

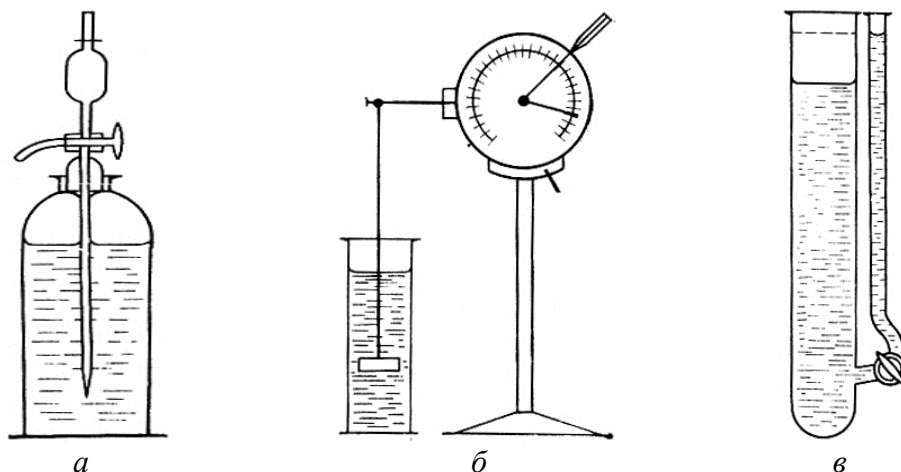


Рис. 10. Методы седиментационного анализа: метод отбора проб (а), весовой метод (б), гидростатический метод (в).

Какое оборудование используют для проведения седиментационного анализа весовым методом? Опишите ход анализа.

Для проведения эксперимента необходим цилиндр, в который помещают анализируемую суспензию и устройство для измерения массы оседающих частиц. Наиболее простым по конструкции и достаточно чувствительным является **седиментометр Фигуровского**, представляющий собой горизонтально закрепленный в штативе гибкий стержень (шпиг), изготовленный из кварца или упругой пластмассы. На конец шпица подвешивают на стеклянной нити чашечку. Отсчет изменения веса (массы) чашечки производится по изменению положения конца шпица в вертикальном направлении с помощью микроскопа.

Современный седиментометр представляет собой торсионные (с вращательным механизмом) весы, на коромысле которых укрепляют чашечку. Такие весы снабжены специальной шкалой, позволяющей с высокой точностью фиксировать изменение веса (массы).

Для проведения седиментационного анализа весовым методом находящуюся в цилиндре анализируемую суспензию взмучивают. Затем быстро опускают чашечку на нити в суспензию, ближе ко дну цилиндра,

но на таком расстоянии, чтобы накопление осадка в чашечке не привело к ее соприкосновению с дном цилиндра. По показаниям весов определяется зависимость массы осевшего на чашечку осадка от времени, которая затем изображается графически. Графическая зависимость массы осевшего осадка от времени седиментации называется *седиментационной кривой*.

В чем состоят преимущества и недостатки метода весового анализа?

Преимущества весового анализа – это простота и возможность непосредственного получения зависимости массы осадка от времени по показаниям весов. Основной недостаток данного метода – неопределенность начала процесса седиментации, так как за время, необходимое для помещения чашки в жидкость после завершения перемешивания, успевают осесть самые крупные частицы. В результате конечная масса частиц на чашечке оказывается заниженной. Кроме того, погрешность в измерения вносит и отклонение траектории оседания частиц от линейного закона, особенно если частицы имеют электрический заряд и взаимодействуют друг с другом.

Опишите процесс седиментационного анализа с помощью гидростатического метода. Отметьте преимущества этого метода.

Оригинальный метод седиментационного анализа был предложен Г. Вигнером в 1918 г. Он основан на измерении гидростатического давления жидкости. Аппарат для гидростатического седиментационного анализа представляет собой сообщающиеся сосуды – широкий, который заполнен анализируемой суспензией и узкий, заполненный какой-либо жидкостью (например, дисперсионной средой, водой). В этом случае высоты уровней суспензии и жидкости установятся обратно пропорционально их плотностям. В процессе оседания частиц плотность суспензии будет уменьшаться и уровень жидкости в тонком колене будет опускаться. Это позволяет следить за кинетикой процесса седиментации. Основные преимущества гидростатического метода седиментационного анализа – высокая точность, экспрессность и простота эксперимента.

Рассмотрите графический метод весового седиментационного анализа Одена применительно к монодисперсным системам.

В монодисперсной системе все частицы имеют одинаковый размер и осаждаются с одинаковой скоростью. Вследствие этого высота

суспензии, содержащей частицы дисперсной фазы, и масса частиц, собирающихся на чашечке весов, изменяются по линейному закону.

График кинетики седиментации в монодисперсной системе изображен на Рис. 11.

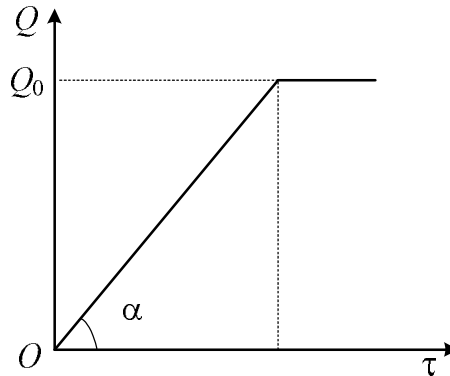


Рис. 11. Седиментационная кривая монодисперсной системы.

Скорость седиментации соответствует тангенсу угла наклона α . В точке A изменение массы осевшего осадка прекращается, т.е. процесс седиментации заканчивается. Опустив перпендикуляр из точки A на ось ординат, можно найти массу всех частиц суспензии.

Зависимость массы осадка от времени для монодисперсной системы определяется следующим уравнением:

$$m = \frac{Q_0}{H} U_{\text{сéd}} \tau,$$

где Q_0 – общая масса дисперсной фазы, $\frac{Q_0}{H}$ – масса частиц дисперсной фазы в объеме, приходящаяся на единицу высоты.

Масса осевших сферических частиц, для которых соблюдается закон Стокса, может быть рассчитана по формуле:

$$m = \frac{Q_0}{H} \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \tau.$$

Из этого уравнения можно выразить радиус частиц:

$$r = \sqrt{\frac{m \cdot H \cdot 9\eta}{Q_0 \cdot 2(\rho - \rho_0)g \cdot \tau}}, \quad \text{либо} \quad r = K \sqrt{\frac{H}{\tau}}.$$

(Какой радиус реальный или эквивалентный (эффективный) можно определить для частиц произвольной (несферической) формы по уравнению для скорости седиментации?)

Зная r , можно определить $S_{уд}$: $S'_{\text{оа}} = \frac{3}{r}$ (на единицу объема) или $S''_{\text{оа}} = \frac{3}{r \cdot \rho}$ (на единицу массы).

Полидисперсные системы состоят из частиц неодинаковых размеров. Соответственно, частицы, образующие отдельные фракции, будут осаждаться с разными скоростями. Самый простой вариант полидисперсной системы – это бидисперсная система, состоящая из двух фракций – мелких и крупных частиц. Как будет выглядеть кривая седиментации такой системы?

График кинетики седиментации бидисперсной системы, представленный на Рис. 12, будет соответствовать ломанной OCD , представляющей собой суперпозицию (сумму) прямых, отвечающих седиментации крупных (отрезок OA) и мелких (отрезок OB) частиц.

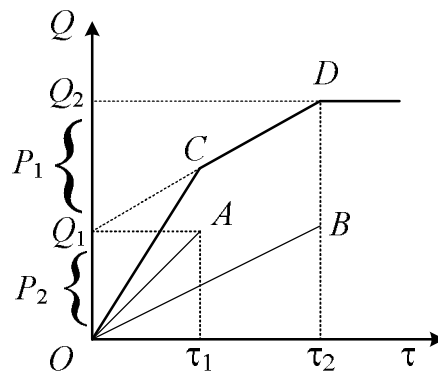


Рис. 12. Седиментационная кривая бидисперсной системы:
 $OQ_1 = A\tau_1$ – содержание крупных частиц; $O_1Q_2 = B\tau_2$ – содержание мелких частиц;
 $OQ_2 = D\tau_2$ – суммарное содержание частиц.

Точка C будет соответствовать окончанию процесса оседания всей фракции крупных частиц. Произойдет это за время τ_1 . Чтобы узнать массу этой фракции, нужно продлить отрезок CD до пересечения его с осью ординат (таким образом, из суммарной массы осадка, образованного частицами обоих размеров, вычитается масса мелких частиц). В результате получим точку Q_1 . Масса крупных частиц суспензии будет равна отрезку OQ_1 .

Далее при $\tau > \tau_1$ на отрезке CD будут оседать только мелкие частицы вплоть до момента времени τ_2 . Наклон отрезка CD равен наклону отрезка OB . (Объясните, почему!) Чтобы найти суммарную массу осадка, необходимо просто опустить перпендикуляр на ось ординат из точки D . Получим отрезок OQ_2 . Для определения массы мелкой фракции из суммарной массы OQ_2 вычитается масса крупной фракции OQ_1 .

Для расчета радиусов частиц и удельной поверхности каждой из фракции справедливы приведенные выше уравнения для описания моодисперсной системы (при допущении, что частицы сферические).

Как будет выглядеть кривая седиментации реальных полидисперсных систем, которые обычно представлены множеством фракций, незначительно различающихся по размерам? Как определить массы отдельных фракций для таких систем?

На кривой седиментации бидисперсной системы имеется два излома, на кривой тридисперсной системы – три и т. д. Чаше всего мы имеем дело со сложными полидисперсными системами, представленными множеством фракций. Для таких систем кривая седиментации будет состоять из большого числа бесконечно малых отрезков, которые сливаются в плавную линию (Рис. 13). Для того чтобы найти массу фракций, соответствующих этим отрезкам, необходимо к каждой точке кривой провести касательную и продлить ее до пересечения с осью ординат.

В начале этой кривой имеется прямолинейный участок OA , так как в начальный период времени на чашечку седиментометра оседают равномерно (но с различными скоростями) частицы всех размеров, до тех пор, пока не осядут все самые крупные частицы (точка A). С этого момента времени $\tau_{\min}$ скорость накопления осадка уменьшается, и прямая переходит в кривую.

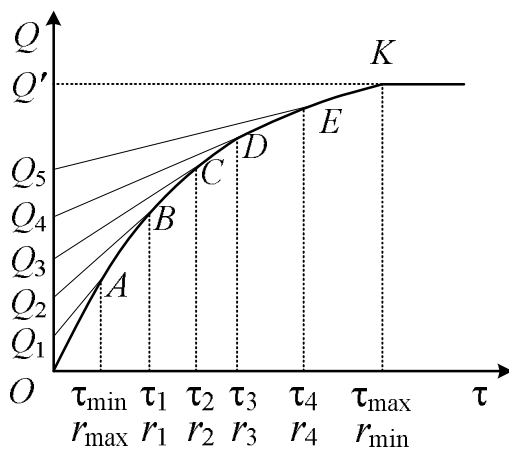


Рис. 13. Седиментационная кривая полидисперсной системы.

По минимальному времени $\tau_{\min}$ рассчитывается $r_{\max}$ – радиус самых крупных частиц, так как все они успевают осесть за это время.

Время $\tau_{\min}$ определяется по графику путем проведения к седиментационной кривой касательной, проходящей через начало координат. Касательная должна совпадать с начальным прямолинейным участком OA кривой OK . Из точки отрыва касательной от OK (точка A) опускается перпендикуляр на ось абсцисс и находится время $\tau_{\min}$.

После того как все частицы осели ($\tau > \tau_{\max}$, точка K), седиментационная кривая полидисперсной суспензии переходит в прямую. Проводя касательную к кривой OK , параллельную оси абсцисс,

из точки отрыва ее от кривой (точка K) опускают перпендикуляр и находят на оси абсцисс время $\tau_{\max}$, по которому рассчитывают $r_{\min}$ – радиус самых мелких частиц. Ордината Q' этой касательной соответствует весу всех частиц, выпавших на чашечку седиментометра.

Отношение $\frac{OQ_1}{OQ'}$ показывает относительное содержание в суспензии частиц с радиусами от $r_1 = K \sqrt{\frac{H}{\tau_1}}$ до $r_{\max}$, а отношение $\frac{OQ_2}{OQ'}$ – содержание частиц с радиусом от $r_{\max}$ до $r_2 = K \sqrt{\frac{H}{\tau_2}}$ и т. д.

Отметим, что графический метод Одена недостаточно точен. В тех случаях, когда необходима высокая точность результатов, используют *аналитический метод*, предложенный Авдеевым и Цюрупой. Этот метод позволяет рассчитывать необходимые параметры

Для наглядного представления полученных данных по результатам седиментационного анализа обычно строят кривые распределения частиц по размерам. Какие два вида кривых распределения существуют? Охарактеризуйте каждый из них.

Интегральная или суммарная кривая распределения $Q(r)$ показывает зависимость от радиуса суммарного количества частиц с размерами, превышающими радиус r . Для ее построения на оси абсцисс откладывают значения радиусов в интервале $r_{\min} - r_{\max}$, а на оси ординат относительное содержание (по массе) частиц с радиусом от $r_{\max}$ до данного радиуса r_τ (Рис. 14).

Для этого к седиментационной кривой в отдельных точках проводят касательные до их пересечения с осью ординат и рассчитывают:

$$Q(r_1) = \frac{OQ_1}{OQ_{\max}} \text{ и т. д.}$$

По интегральной кривой распределения можно быстро определить содержание в данной суспензии любой фракции частиц. Так, для нахождения количества частиц, имеющих размеры в пределах от r_B до r_A , на интегральной кривой отмечают две точки с абсциссой r_B до r_A , разность их ординат дает процентное содержание этой фракции. Интегральная кривая обычно имеет S-образную форму с характерной точкой перегиба, соответствующей наиболее вероятному размеру частиц, содержащихся в данной дисперсной системе.

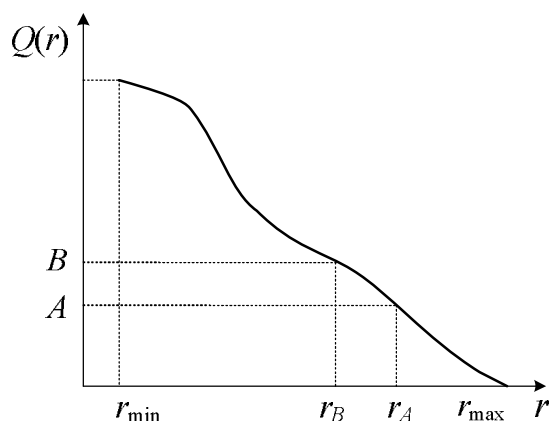


Рис. 14. Интегральная кривая распределения частиц по размерам.

Дифференциальная кривая распределения показывает изменение весового количества при изменении радиуса частиц на единицу вблизи данного значения радиуса $F(r) = \frac{\Delta Q}{\Delta r}$.

Для построения дифференциальной кривой распределения используется построенная ранее интегральная кривая, по которой и находят значения $\frac{\Delta Q}{\Delta r}$ для различных интервалов радиусов (Рис. 15). На оси абсцисс откладывается среднее значение радиуса из данного интервала радиусов.

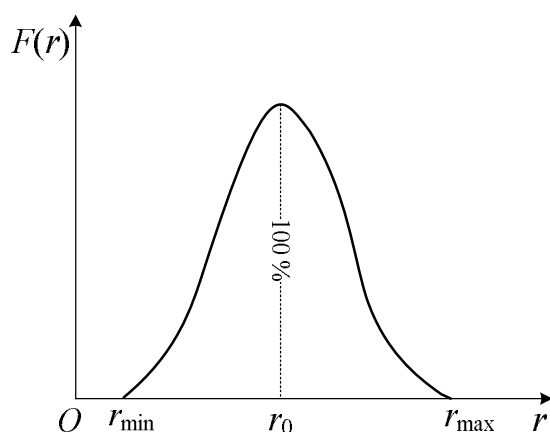


Рис. 15. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам.

Дифференциальная кривая распределения обычно имеет один максимум, соответствующий наибольшей по весу фракции и наиболее вероятному размеру частиц в данной суспензии. Площадь, ограниченная дифференциальной кривой и осью абсцисс, дает общее весовое количество частиц всех размеров (100 %), а площадь, ограниченная

двумя значениями радиусов, – процентное содержание в суспензии частиц в этом интервале радиусов.

Вопросы и задания для самоконтроля знаний

1. Что такое дисперсионный анализ?
2. На определение каких параметров направлен дисперсионный анализ высоко-, средне-, а также грубодисперсных систем?
3. Какие группы методов дисперсионного анализа Вам известны?
4. На каком физическом принципе основан метод седиментационного анализа?
5. Что такое обратная седиментация?
6. С помощью каких способов можно оценить скорость седиментации частиц?
7. Опишите устройство и принцип работы седиментометров Фигуровского и Вигнера.
8. Что такое седиментационная кривая?
9. Изобразите седиментационные кривые для моно-, би- и полидисперсной систем.
10. Поясните процедуру обработки седиментационной кривой полидисперсной системы методом касательных.
11. Какую информацию дают интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц дисперсной фазы по размерам?
12. Как провести седиментационный анализ кинетически устойчивых систем (золей, растворов высокомолекулярных соединений)?
13. Рассчитайте время оседания частиц песка в воде на глубину 10 см, если их радиус равен а) 50 мкм, б) 10 мкм, в) 5 мкм, г) 1 мкм, д) 0,1 мкм.
14. Определите скорость оседания частиц радиусом 10 мкм, образующихся после помола зерен кофе в воде ($\eta = 10^{-3}$ Па · с) и воздухе ($\eta = 1,81 \cdot 10^{-7}$ Па · с); плотность кофе $\rho = 1,1 \cdot 10^3$ кг/м³, воды и воздуха при 293 К – 10^3 и 1,21 кг/м³ соответственно.

8. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

Поверхностные слои вещества чудовищно неоднородны (их неоднородность сказывается на расстояниях, сравнимых с молекулярными размерами) и к тому же анизотропны (состояние таких систем описывается тензорными полями). Воистину сказано: «Бог создал тела, а дьявол – поверхности».

А. И. Русанов

Многие процессы – испарение, сублимация и конденсация, адсорбция, диффузия, гетерогенный катализ, химические реакции в гетерогенных системах – протекают на границе раздела фаз. В этих процессах вещество либо переходит через поверхностный слой, либо поглощается им, либо вытесняется из него в объем. С поверхностными свойствами веществ связаны также процессы смачивания, трения, смазочного действия, адгезии.

Вы уже отлично знаете, что наличие высокоразвитой поверхности раздела фаз – это принципиальная особенность высокодисперсных систем. Влияние поверхностей раздела фаз и связанных с ними поверхностных явлений на свойства дисперсных систем обусловлено *избыточной поверхностной энергией*. Из-за чего возникает избыток энергии на межфазной поверхности?

Молекулы конденсированных фаз, находящиеся в поверхности раздела, обладают избыточной энергией по сравнению с молекулами в объеме из-за некомпенсированности их межмолекулярных взаимодействий. (Проиллюстрируйте эту фразу схематически!) Некомпенсированность межмолекулярных взаимодействий, в свою очередь, обусловлена различием состава и строения контактирующих фаз. Это порождает возникновение на поверхности раздела *поверхностных сил* и избытка энергии – *поверхностной энергии*.

Наиболее просто связь между поверхностными свойствами и термодинамическими характеристиками контактирующих фаз проявляется для однокомпонентных двухфазных систем (например, жидкость на границе с ее насыщенным паром).

На поверхности раздела фаз молекулы испытывают сильное притяжение со стороны жидкой фазы и почти никакого притяжения со стороны паровой фазы. Равнодействующая сил направлена в сторону жидкости и стремится втянуть молекулы внутрь жидкой фазы. Эта равнодействующая сила называется *внутренним молекулярным давлением*. Его причиной является межмолекулярное взаимодействие, и

чем оно больше, тем больше внутреннее давление. Так, для воды оно равно $15,0 \cdot 10^8$ Па, а для бензола – $3,8 \cdot 10^5$ Па. Вы видите, что для обеих жидкостей внутреннее давление довольно велико. Именно поэтому жидкости малосжимаемы.

Две вышеупомянутые фазы (жидкость и пар) могут существовать в равновесии только при наличии устойчивой границы раздела между ними, не проявляющей тенденции к самопроизвольному увеличению, т. е. термодинамически устойчивой (при данных температуре и объеме системы). С макроскопической точки зрения это означает, что с поверхностью связана некоторая энергия, так что общая энергия системы не является суммой энергии двух объемных фаз, а включает еще и избыточную энергию, пропорциональную площади поверхности раздела фаз. При постоянстве температуры и давления эта избыточная энергия представляет собой энергию Гиббса:

$$\sigma_s = \frac{\partial G}{\partial s} \cdot s = \sigma \cdot s.$$

Входящий в это уравнение параметр σ – это удельная (приходящаяся на единицу площади) *поверхностная энергия*. Наличие на поверхности раздела фаз избытка энергии означает, что для образования новой поверхности нужно совершить работу. Работа по увеличению поверхности жидкости при постоянном объеме связана с переводом молекул в поверхностный слой и направлена против сил, втягивающих молекулы в жидкость. Величина этой работы определяется природой жидкости, температурой, внешними силами и т. д. и выражается через параметр, отнесенный к единице площади поверхности и называемый **поверхностным натяжением**. Таким образом, параметр σ , т. е. поверхностное натяжение, одновременно представляет собой *работу обратимого изотермического образования единицы поверхности и удельную поверхностную энергию*.

Существуют ли другие трактовки поверхностного натяжения?

Поверхностное натяжение можно трактовать и как *силу*, действующую тангенциально к поверхности раздела фаз и препятствующую ее увеличению.

Как соотносится понятие «поверхностное натяжение» в коллоидной химии с тем, которое давно уже было известно в физике?

Отметим, что понятие «поверхностное натяжение» было введено голландскими физиками намного раньше, чем появилось понятие «энергия», и означало силу, стягивающую гипотетическую пленку (аналогичную эластичной пленке) на поверхности жидкости и противодействующую ее растяжению.

В поверхностном слое действуют только межмолекулярные силы, и поэтому проводимую аналогию поверхностного слоя с эластичной пленкой нельзя признать полной, так как при растяжении такой пленки сила возрастает пропорционально деформации (по закону Гука), в то время как для однофазной границы жидкость – газ независимо от величины площади пленки $\sigma = \text{const}$.

Каковы размеры поверхностного слоя?

Реальная межфазная граница имеет поверхностный слой конечной толщины, в пределах которого термодинамические параметры (концентрация компонентов, давление, температура и др.) испытывают резкие изменения. Ребиндер отмечал, что поверхностные слои каждой фазы толщиной около 0,5 нм обладают особыми свойствами, так как находятся в поле действия молекулярных сил соседней фазы. Частица дисперсной фазы не может состоять из одних лишь поверхностных слоев, она должна иметь «ядро», содержащее однородную массу вещества. В этом случае размер частицы во всех трех измерениях должен превышать, по крайней мере, удвоенную толщину поверхностного слоя, т. е. 1 нм, что составляет нижний предел размера коллоидных частиц.

По Гиббсу межфазную поверхность следует рассматривать как конечный по толщине слой, тонкий, но трехмерный, в котором осуществляется переход от свойств, характерных для одной фазы, к свойствам, характерным для другой. Этот неоднородный по свойствам поверхностный слой Гиббс назвал *физической поверхностью разрыва*.

Как описывает термодинамика поверхностный слой?

Термодинамическое описание поверхности разрыва основано на рассмотрении закономерностей изменения по мере ее пересечения (в нормальном направлении) усредненных значений плотностей термодинамических функций, например, плотности свободной энергии a ($A = a \cdot V$). Чтобы получить связь между характером распределения плотностей термодинамических функций в поверхности разрыва и макроскопическими характеристиками поверхности и объемных фаз,

используют два метода: *избыточных величин Гиббса* и *слоя конечной толщины*, развитый Э. Гуггенгеймом и затем А. И. Русановым.

В методе слоя конечной толщины поверхность разрыва рассматривается как реальный слой, который отличается от объемных фаз тем, что обладает избыточной энергией σs . В этом методе вводится параметр толщины поверхностного слоя.

Гиббс предпочел идти по пути более схематичного описания термодинамики поверхностных явлений. В его методе свойства реальной системы сопоставляются со свойствами идеализированной системы, в которой плотности термодинамических величин сохраняют постоянное (объемное) значение вплоть до некоторой математической (имеющей нулевую толщину) *разделяющей поверхности*. Разность (положительная или отрицательная) между значениями термодинамической функции в реальной системе и системе сравнения, отнесенная к площади поверхности, рассматривается как удельное значение *избытка* соответствующей величины. Именно эта избыточная величина сопоставляется с соответствующей макроскопической характеристикой. При этом определение такого избытка основывается на интегрировании по координате, нормальной к поверхности, разности плотностей термодинамических функций в реальной системе и системе сравнения.

Какой из методов описания термодинамических функций поверхностного слоя показался Вам более оригинальным?

Давайте представим, как с помощью этих двух методов выразить любой термодинамический параметр системы.

По методу Гиббса (*участок I на Рис. 16*):

$$G = G_1 + G_2 + \sigma s,$$

где G_1 и G_2 – значения энергии Гиббса отдельных фаз в идеализированной системе, соответствующие их объемным значениям, σs – избыток, связанный с разделяющей поверхностью.

По методу слоя конечной толщины (*участок II на Рис. 16*):

$$G = G_1' + G_2' + G_{\text{сл}} = G_1' + G_2' + G_{\text{сл}}^v + \sigma s,$$

где G_1' и G_2' – энергия Гиббса соответственно фазы 1 и 2 до границы поверхностного слоя (поверхности разрыва).

Применительно к дисперсной системе можно записать объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики относительно энергии Гиббса:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum_{i=1}^{j=k} \mu_i dn_i + \varphi dq,$$

где S – энтропия; dT , dp – изменение температуры и давления; ds – изменение площади поверхности раздела фаз; σ – поверхностное натяжение; μ_i , n_i – химический потенциал и число моль компонента i ; φ , q – электрический потенциал и заряд поверхности.

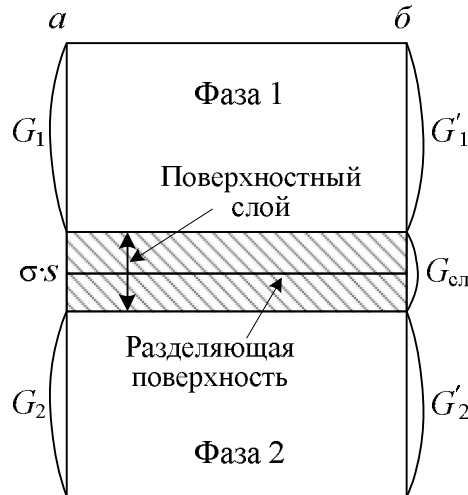


Рис. 16. Схема, иллюстрирующая принцип термодинамических методов избыточных величин Гиббса (а) и слоя конечной толщины (б).

В условиях изобарно-изотермического процесса ($dT = 0$, $dp = 0$) в отсутствии физико-химических и электростатических взаимодействий граничных фаз ($dn_i = 0$, $dq = 0$) из уравнения получим:

$$\partial G = \sigma \partial S, \quad \sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_{T, p, n_i, q}.$$

Индексы T , p , n_i и q означают, что температура, давление, число моль компонента i и электрический заряд поверхности остаются неизменными.

Таким образом, поверхностное натяжение есть частная производная от энергии Гиббса по площади раздела фаз при постоянной температуре, давлении, в отсутствие химического, электрического и других видов взаимодействия.

Напомним, что кроме энергии Гиббса можно использовать энергию Гельмгольца для описания изменения поверхностной энергии на границе раздела фаз:

$$dA = -SdT + pdV + \sigma dS + \sum_{i=1}^{j=k} \mu_i dn_i + \varphi dq$$

и существует связь между характеристическими функциями:

$$dG = dH - TdS;$$

$$dA = dU - TdS.$$

(Выразите поверхностное натяжение через изменение таких термодинамических функций, как A , H и U .)

Известно, что при повышении температуры поверхностное натяжение чистых жидкостей уменьшается приблизительно по прямолинейному закону, т. е. $\frac{\partial \sigma}{\partial T} = \text{const}$, и только вблизи критической

температуры эта зависимость отклоняется от прямолинейной. (Как Вы объясните, почему с ростом температуры σ уменьшается?)

Отметим, что для индивидуальных веществ, например, для воды без примесей, когда межмолекулярное взаимодействие и формирование поверхностного слоя осуществляется одними и теми же молекулами, значения поверхностного натяжения в энергетическом и силовом выражении (их обозначают единым символом σ) совпадают.

Для растворов, в которых межмолекулярное взаимодействие их компонентов (растворенных веществ и растворителя) различно, значения поверхностного натяжения в виде энергии и силы не совпадают.

$$\sigma = G^s \cdot s, \quad \sigma = \frac{\partial G}{\partial s} = G^s + s \frac{\partial G^s}{\partial s},$$

для индивидуальных веществ $\frac{\partial G^s}{\partial s} = 0$, а для растворов $\frac{\partial G^s}{\partial s} \neq 0$.

Для твердых веществ применение понятий «поверхностное натяжение» и «удельная поверхностная энергия» следует рассматривать с учетом того, что в этом случае работа, затрачиваемая на образование новой поверхности, будет неодинакова в различных местах. Неоднородность поверхности и ограниченная подвижность молекул этих тел будут сказываться на поверхностном натяжении, и его следует рассматривать или в определенной точке поверхности, или как усредненное значение.

Можно ли выразить другие термодинамические функции в виде их избытков в поверхностном слое и применить к ним особые термодинамические соотношения?

Да, к избыткам термодинамических функций в поверхностном слое можно применить термодинамические соотношения, например:

$$\sigma = G^s = U^s - TS^s;$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = -S^s = -\frac{q^s}{T};$$

$$\sigma = U^s + T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right);$$

$$U^s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right);$$

$$U^s = \sigma + q^s,$$

где U^s – внутренняя энергия поверхностного слоя, q^s – теплота образования единицы поверхности, S^s – энтропия поверхностного слоя в расчете на единицу площади поверхности.

Величину U^s называют *полной поверхностной энергией*.

Какие два типа межмолекулярных взаимодействий характерны для гетерогенных систем?

В гетерогенных системах различают два типа межмолекулярного взаимодействия: внутрифазное и межфазное. Притяжение атомов и молекул внутри отдельной фазы называют *когезией* (от лат. *cohaesus* – связанный, сцепленный) (Рис. 17-а). Именно она определяет возможность существования веществ в конденсированном состоянии.

К межфазным взаимодействиям относятся понятия адгезии, смачивания и растекания. *Адгезия* (от лат. *adhaesio* – прилипание) – взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями конденсированных фаз разной природы (Рис. 17-б). Адгезия обеспечивается физическими или химическими силами взаимодействия. *Смачивание* и *растекание* – это адгезионные взаимодействия между жидким и твердым телом.

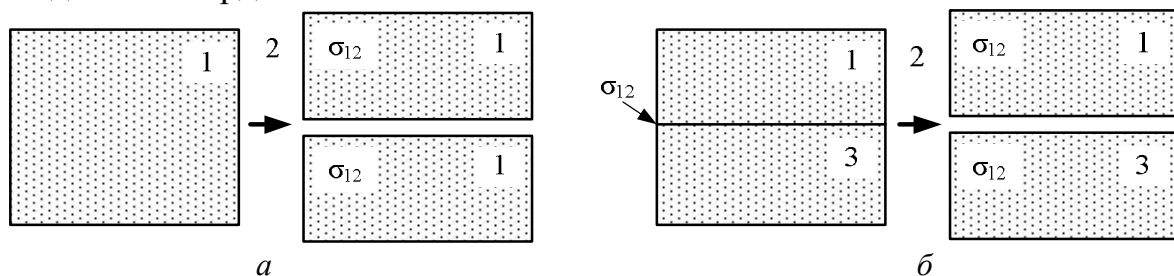


Рис. 17. Схема, иллюстрирующая понятия когезии (а) и адгезии (б).

Явления адгезии и смачивания широко распространены в природе и технологических процессах: склеивание различных материалов, нанесение лаков, красок, металлических покрытий, печать, крашение

тканей, изготовление различных материалов на основе связующих веществ (стеклопластики, резина, бетон и т. д.).

Рассмотрите количественные характеристики адгезионных процессов.

Чтобы разорвать столбик жидкости с образованием двух новых поверхностей раздела (см. Рис. 17-а), необходимо затратить работу, которая равна работе когезии, но противоположна по знаку:

$$W_{\text{разр}} = -W_{\text{к}};$$

Изменение энергии Гиббса в этом процессе:

$$\Delta G_{\text{к}} = \Delta G_{\text{кон}} - \Delta G_{\text{нач}} = \sigma_{12} + \sigma_{12} - 0 = 2\sigma_{12};$$

$$W_{\text{разр}} = -\Delta G_{\text{к}},$$

$$W_{\text{к}} = 2\sigma_{12}.$$

Работа, затрачиваемая на разрыв поверхностного слоя на Рис. 17-б, будет равна работе адгезии с обратным знаком:

$$W_{\text{разр}} = -W_{\text{а}} = -\Delta G_{\text{а}},$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса при разрушении адгезионного слоя.

Изменение энергии Гиббса в этом процессе:

$$\Delta G_{\text{нач}} = \sigma_{13};$$

$$\Delta G_{\text{кон}} = \sigma_{32} + \sigma_{12} - \sigma_{13};$$

$$\Delta G_{\text{а}} = \Delta G_{\text{кон}} - \Delta G_{\text{нач}} = \sigma_{32} + \sigma_{12} - \sigma_{13};$$

$$W_{\text{а}} = \sigma_{32} + \sigma_{12} - \sigma_{13} \quad \text{— уравнение Дюпре.}$$

Рассмотрите на качественном уровне возможные варианты поведения капли жидкости на поверхности твердого тела.

Капля на поверхности твердого тела представляет собой трехфазную систему: фаза Ж – жидкость капли, фаза Г – воздух, фаза Т – твердое тело. Условие растекания капли: $\sigma_{\text{ТГ}} > \sigma_{\text{ТЖ}}$.

(Как Вы думаете, как при растекании капли изменяется энергия Гиббса системы, если очевидно, что поверхность с большей энергией Гиббса заменяется поверхностью с меньшей энергией?)

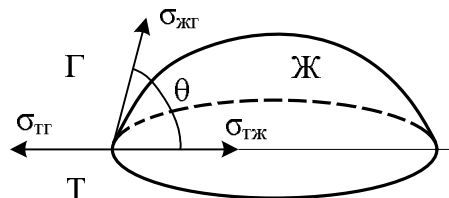


Рис. 18. Силы, действующие на каплю жидкости, расположенную на поверхности твердого тела.

Следует также принять во внимание, что в этом процессе увеличивается энергия на границе жидкость – газ и поэтому можно ожидать остановку растекания при достижении равенства $\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}$ и $\sigma_{ЖГ} \cdot \cos\theta$ или неограниченного растекания, если $\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ} > \sigma_{ЖГ} \cdot \cos\theta$.

Если $\sigma_{ТГ} < \sigma_{ТЖ}$ может произойти стягивание капли, т. е. имеет место *несмачивание* твердого тела жидкостью. В случае же реализации условия $\sigma_{ТГ} > \sigma_{ТЖ}$ происходит *смачивание*.

(Что является количественной характеристикой смачивания? Приведите математическое выражение закона Юнга и покажите, как оно получается.)

Приведите уравнение, выражающее взаимосвязь работы когезии, поверхностного натяжения и краевого угла смачивания.

Это уравнение называется *уравнением Юнга – Дюпре*:

$$\frac{W_a}{W_c} = \frac{1 + \cos \theta}{2}.$$

Оно позволяет выразить термодинамические условия смачивания через соотношения работ когезии и адгезии. Несмачиванию отвечает условие $\frac{1}{2}W_a < W_c$, смачиванию – $\frac{1}{2}W_c < W_a < W_c$, растеканию жидкости по твердому телу $W_a > W_c$. Рассмотренные выше закономерности смачивания выполняются не на всех поверхностях, а только на идеально гладких и однородных. Реально же твердые тела всегда имеют неоднородности, от которых зависит краевой угол смачивания, что затрудняет определение краевых углов. *(Назовите явление, заключающееся в наличии нескольких стабильных краевых углов, отличных от равновесного. Отвечая на этот вопрос, Вы, наверное, вспомнили, что такое углы натекания и оттекания и как их можно наблюдать. Дайте графическое пояснение.)*

Вопросы и задания для самоконтроля знаний

1. Какие реальные процессы связаны с поверхностными свойствами веществ?
2. В чем заключается принципиальная особенность высокодисперсных систем?
3. Как изменяются термодинамические параметры в пределах фазы и в пределах поверхностного слоя?
4. Что такое внутреннее давление?
5. Дайте силовое и энергетическое определение поверхностного натяжения.
6. Поясните, за счет чего возникает поверхностное натяжение. Какие силы ответственны за его проявление?
7. На чем основано термодинамическое описание поверхности разрыва?

8. Поясните, в чем суть двух методов выражения термодинамических функций поверхностного слоя.
9. Выразите энергию Гельмгольца для дисперсной системы, следуя методу Гиббса и методу слоя конечной толщины.
10. Как зависит поверхностное натяжение от температуры?
11. Приведите термодинамическое выражение для величины σ .
12. Применимы ли обычные термодинамические закономерности к избыточным значениям термодинамических функций, характеризующих поверхностный слой?
13. Как увеличится поверхностная энергия капель жира, содержащихся в 1 кг майонеза, по сравнению с его нераздробленной массой площадью $0,65 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$. Плотность жировой фракции $0,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, диаметр капель 35 мкм.
14. Чему равно приращение энергии Гиббса для капель жировой фракции, которое достигается за счет диспергирования жира в майонезе?
15. Дайте определение адгезии и когезии. Приведите их количественные характеристики.
16. Что такое краевой угол смачивания?
17. Запишите уравнение Юнга, Дюпре и Юнга – Дюпре. Для чего они используются?
18. Охарактеризуйте условия смачивания и несмачивания, а также поясните, в каком случае может наблюдаться неограниченное растекание.
19. Что такое гистерезис смачивания?
20. Как влияет шероховатость поверхности на характеристики смачивания?
21. Поясните, почему «жирные» тарелки лучше отмываются горячей водой, чем холодной.

9. КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Роль капиллярных явлений в природе и технике огромна. Ими обусловлено проникновение жидкости по тонким каналам в почвах, растениях, горных породах, пропитка пористых материалов и тканей, изменение структурно-механических свойств почв и грунтов при их увлажнении и т. п.

Е. Д. Шфукин

До сих пор мы рассматривали процессы в системах, в которых соприкасающиеся фазы разделены плоской межфазной поверхностью. Если такую форму границы раздела фаз принять в качестве единственно возможной, то некоторые явления, наблюдаемые нами даже в повседневной жизни, например, самопроизвольное поднятие жидкости по тонкому сосуду (капилляру), объяснить не удастся. Попробуйте объяснить, за счет чего жидкость самопроизвольно поднимается по капилляру. В каких случаях наблюдается опускание уровня жидкости в капилляре по сравнению с уровнем жидкости в сосуде?

Предположим, что мы опустили капилляр в некую жидкость. Как Вы уже знаете, в зависимости от природы жидкости и материала капилляра возможны два варианта: жидкость смачивает капилляр и жидкость не смачивает капилляр. В первом случае мы будем наблюдать самопроизвольное поднятие уровня жидкости в капилляре на некоторую высоту. Это обусловлено тем, что поверхностное натяжение на границе ТГ больше, чем геометрическая сумма сил, обусловленная действием поверхностного натяжения на границах ТЖ и ЖГ: $\sigma_{\text{ТГ}} > \sigma_{\text{ТЖ}} + \sigma_{\text{ЖГ}} \cdot \cos \theta$. В результате система, проявляя тенденцию к снижению общей ее энергии, стремится к уменьшению $\sigma_{\text{ТГ}}$ путем покрытия как можно большей площади твердого тела жидкостью (при этом площадь границы ТГ уменьшается и соответственно уменьшается энергия Гиббса, равная σS). Иными словами, сила взаимодействия жидкости с материалом капилляра преобладает над суммарной силой взаимодействия жидкости с газом и газа с материалом капилляра.

В противоположном случае, когда имеет место обратное неравенство $\sigma_{\text{ТГ}} < \sigma_{\text{ТЖ}} + \sigma_{\text{ЖГ}} \cdot \cos \theta$, уровень жидкости в капилляре становится ниже уровня жидкости в сосуде.

В результате описанных процессов мы будем наблюдать либо вогнутый, либо выпуклый (не плоский!) мениск жидкости в капилляре,

т. е. форма межфазной поверхности на границе ЖГ будет искривлена (в данном случае она будет сферической).

Явление искривления межфазной поверхности далеко не ограничивается особенностями движения жидкости по капилляру. Приведите примеры других систем, для которых характерно искривление поверхности границы раздела фаз.

Искривление межфазной поверхности наблюдается практически для любых систем на микроуровне. Идеально плоская поверхность наблюдается в редких случаях и является скорее исключением. Однако сильно выраженное искривление характерно именно для высокодисперсных систем, т. е. для мелких частиц дисперсной фазы зольей, суспензий, эмульсий, нитей, капелек жидкости в газе и т. п.

К чему приводит возникновение искривления поверхности? Что такое капиллярное давление? Дайте критерий меры искривления поверхности.

Представим себе какую-нибудь систему, в которой имеется искривленная поверхность. Для наглядности возьмем мыльный пузырь, выдуваемый через трубочку. Если, выдув пузырь, оставить трубочку открытой, пузырь тут же сдуется. Это свидетельствует о том, что давление с внешней стороны пузыря превышает давление внутри пузыря. Иными словами, в состоянии равновесия давления в фазах, разделенных искривленной поверхностью, различаются. Эту разность давлений называют **капиллярным давлением**.

В большинстве случаев мы имеем дело с фазами, находящимися в равновесии с атмосферой. В этом случае давление воздуха можно рассматривать как постоянное, а капиллярное давление – как избыточное давление в конденсированной фазе, которое создается за счет искривления поверхности раздела фаз. (*Сформулируйте определение капиллярного давления для этого случая и запишите соответствующее математическое выражение.*)

Количественная характеристика разности давлений по обе стороны искривленной поверхности выражается **законом Лапласа** – основным законом в теории капиллярности (*Приведите вывод закона Лапласа!*):

$$\Delta p = \sigma \frac{dS}{dV}, \text{ где } \frac{dS}{dV} - \text{кривизна поверхности.}$$

Если центр кривизны лежит внутри жидкости, то кривизна *положительна*, если вне жидкости – *отрицательна*.

Из уравнения видно, что в фазе, имеющей положительную кривизну межфазной поверхности, давление больше, чем внутри фазы с отрицательной кривизной. Капиллярное давление всегда направлено к центру кривизны! Например, в столбике ртути, не смачивающей стеклянный капилляр (положительная кривизна $\frac{dS}{dV} > 0$, т. к. центр кривизны внутри фазы), давление ртути больше, чем в насыщенном паре над жидкой ртутью в капилляре. Если в капилляре находится смачивающая его вода, то радиус кривизны жидкой фазы будет отрицательным $\frac{dS}{dV} < 0$, а давление в этой фазе меньше, чем в насыщенном паре.

В общем случае:

$$\frac{dS}{dV} = \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

где r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны.

В простейшем случае для сферической поверхности (пузырек или капля жидкости в невесомости) главные радиусы кривизны одинаковы и постоянны вдоль всей поверхности:

$$\frac{dS}{dV} = \frac{2}{r};$$

в случае цилиндра:

$$\frac{dS}{dV} = \frac{1}{r}.$$

Из представленных выражений видно, что чем меньше радиус частиц (чем выше дисперсность), тем больше радиус кривизны и больше капиллярное давление.

С наиболее наглядным проявлением капиллярных явлений Вы уже познакомились. Это самопроизвольное движение жидкости в капилляре. Теперь давайте установим количественную связь между характеристиками жидкости, капилляра и высотой поднятия (опускания) жидкости.

Как уже отмечалось выше, жидкость в капилляре может быть выше или ниже уровня жидкости в сосуде, куда опущен капилляр. Это зависит от того, смачивается капилляр жидкостью или нет. В первом случае жидкость будет подниматься, т. к. кривизна жидкости отрицательна и дополнительное давление направлено в сторону газообразной фазы (в центр кривизны) (Рис. 19). Во втором случае жидкость будет опускаться

(радиус кривизны жидкости положительный, дополнительное давление направлено внутрь жидкости). Очевидно, что движение жидкости будет происходить до тех пор, пока давление Лапласа не уравнивается гидростатическим давлением столба жидкости высотой h . Для состояния равновесия можно записать равенство:

$$\Delta p = \pm 2 \frac{\sigma}{r} = (\rho - \rho_0) g h,$$

где ρ – плотность жидкости; ρ_0 – плотность газовой фазы; g – ускорение свободного падения; r – радиус мениска.

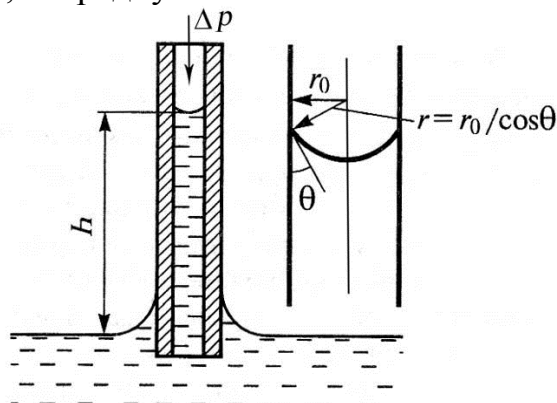


Рис. 19. Схема, иллюстрирующая процесс поднятия жидкости в капилляре.

Из Рис. 19 выразим радиус мениска r через радиус капилляра r_0 и угол смачивания θ : $r = r_0 / \cos \theta$. Тогда высоту капиллярного поднятия (опускания) можно выразить **формулой Жюрена**:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{r_0 (\rho - \rho_0) g}.$$

По формуле Жюрена можно рассчитать высоту капиллярного поднятия или опускания жидкости в зависимости от степени смачиваемости жидкостью материала капилляра, его радиуса и плотностей жидкой и газообразной фаз. Из анализа формулы следует, что если жидкость не смачивает капилляр (краевой угол $\theta > 90^\circ$, а $\cos \theta < 0$), то величина h будет отрицательной (плотность любой жидкости больше плотности воздуха), т. е. жидкость в капилляре опускается ниже уровня жидкости в сосуде. При смачивании будет наблюдаться обратная зависимость.

Как влияет искривление поверхности на термодинамические параметры веществ? Как это сказывается на физических и химических свойствах?

Итак, искривление поверхности вызывает повышение или понижение давления в фазе по сравнению с плоской поверхностью фазы такого же химического состава. Очевидно, что это приводит к изменению термодинамических параметров вещества, которые определяют его физические свойства и реакционную способность. Понятие **«термодинамическая реакционная способность»** вещества характеризует его способность изменять химический или фазовый состав, т. е. вступать в химическую реакцию или переходить в новую фазу (например, испаряться или конденсироваться, растворяться).

Термодинамическая реакционная способность определяется величиной химического потенциала или другой функцией состояния (например, энергии Гиббса, если система находится при постоянных давлении и температуре, энергии Гельмгольца при постоянных объеме и температуре и др.). Напомним, что производная любой термодинамической функции состояния по соответствующему для данной системы параметру будет равна химическому потенциалу. (*Выразите химический потенциал из энергий Гиббса и Гельмгольца.*)

Для процесса испарения вещества зависимость давления насыщенного пара над жидкостью от кривизны поверхности выражается **уравнением Кельвина (Томсона)**: (*Приведите вывод уравнения!*)

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \pm \frac{2\sigma \cdot V_1}{rRT},$$

где p_r – давление насыщенного пара над искривленной поверхностью; p_∞ – давление насыщенного пара над плоской поверхностью; V_m – молярный объем жидкости.

Данное уравнение может быть применено для установления условий равновесия жидкости и пара при наличии между ними искривленной поверхности (например, в случае жидкости в капилляре или жидкости в виде капли). Из анализа уравнения Кельвина можно сделать вывод о том, что при положительной кривизне поверхности жидкости (капля в невесомости или на поверхности твердого тела при отсутствии или неполной смачиваемости) над ней создается повышенное по сравнению с плоской поверхностью давление пара, т. е. испаряется больше жидкости. При отрицательной кривизне (жидкость, смачивающая капилляр) количество испарившейся жидкости в равновесии с ее паром будет меньше по сравнению с плоской поверхностью; иными словами, конденсация будет происходить при меньшем давлении паров. Такое явление известно под названием **«капиллярная конденсация»**.

Помимо изучения равновесия конденсация – испарение, представления о кривизне поверхности используются для описания процессов растворения частиц твердых веществ. Приведите соответствующее уравнение и проанализируйте его.

Уравнение, устанавливающее зависимость между равновесной растворимостью твердых тел и размером частиц (который определяет кривизну их поверхности) получено Дж. Гиббсом, Г. Фрейндлихом и В. Оствальдом и носит их имена:

$$\lg \frac{c_r}{c_\infty} = \pm \frac{2\sigma \cdot V_1}{rRT},$$

где c_r – растворимость вещества в высокодисперсном состоянии; c_∞ – растворимость крупных частиц вещества, т. е. макроскопической фазы, образованной частицами с малой кривизной поверхности, для которых можно пренебречь давлением Лапласа.

Представим себе твердое тело, растворяющееся в жидкости. Оно образовано либо отдельными частицами, которые чаще всего имеют неодинаковый размер и неправильную форму и включают выступы и углубления, либо компактным материалом, состоящим из сросшихся частиц. Компактные тела обычно также имеют множество выступов и углублений. Для твердых тел, имеющих такую структуру на основании уравнения Гиббса – Фрейндлиха – Оствальда можно сделать следующие важные выводы.

➤ Участки, которые представляют собой выступы, характеризуются положительной кривизной, и растворимость таких участков будет повышена по сравнению с идеальной плоской поверхностью; в противоположность, равновесная растворимость углублений с отрицательной кривизной будет меньше. (*Проследите аналогию с процессами испарения-конденсации!*) В результате в насыщенном растворе происходит преимущественное растворение выступов и «зарастание» углублений. Вследствие стремления системы к выравниванию химических потенциалов во всех ее частях теоретически по истечении определенного времени все выступы и углубления должны исчезнуть и должна сформироваться плоская поверхность. В реальных системах установление такого состояния обычно ограничено кинетическими факторами, т. е. процессы рекристаллизации идут очень медленно.

➤ Вследствие того что частицы растворяемого вещества обычно имеют неодинаковые размеры, различна кривизна их поверхности и соответственно различны химические потенциалы каждой фракции. В

результате растворимость мелких частиц оказывается большей, чем крупных. Стремление системы к состоянию термодинамического равновесия приводит к наращиванию более крупных частиц за счет растворения более мелких.

Отметим, что уравнение Гиббса – Фрейндлиха – Оствальда может быть использовано для определения поверхностного натяжения твердых тел. (*Подумайте, почему такой метод будет неточным.*)

Основная характеристика свойств поверхности раздела фаз – поверхностная энергия (поверхностное натяжение) может быть с большой точностью и относительно легко определена для границ раздела фаз ЖГ и ЖЖ. Определить поверхностное натяжение твердых тел гораздо сложнее. (С чем это связано? Для чего необходимо его определять?) Какой метод наиболее часто используется для определения поверхностного натяжения пластичных тел? В чем суть этого метода?

Наиболее широко распространен *метод нулевой ползучести*, разработанный Г. Тамманом и Н. Удиным, который позволяет оценить поверхностное натяжение пластичных твердых тел вблизи точки плавления. Суть метода заключается в том, что вблизи точки плавления твердого тела существенно возрастает подвижность отдельных атомов и атомных группировок. В результате происходит стягивание контура тела с силой, пропорциональной поверхностному натяжению. (Вспомните,

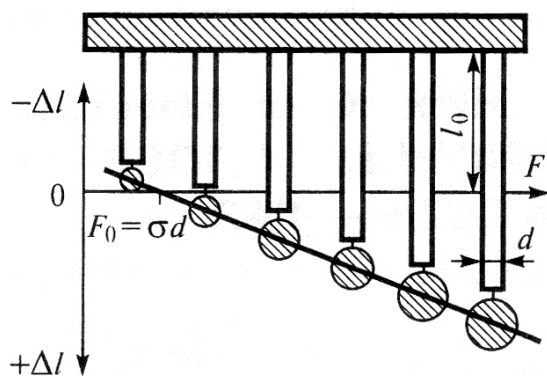


Рис. 20. Метод нулевой ползучести

как поверхностное натяжение стягивает жидкость в капли!) Для нахождения этой силы к тонким полоскам из изучаемого материала с одинаковыми линейными размерами подвешивают гири с разной массой и всю систему тщательно термостатируют, задав температуру, несколько меньшую точки плавления вещества (Рис. 20). В итоге на полоски будут действовать две силы – сила поверхностного натяжения, направленная вверх к неподвижной опоре, и сила тяжести, направленная в противоположную сторону. Причем сила поверхностного натяжения превышает силу тяжести, так как пластинки тонкие и их собственным весом пренебрегают. В тех случаях, когда вес груза недостаточно велик для уравнивания силы поверхностного натяжения, пластинки укорачиваются, в противном случае –

удлиняются. Обратимость деформации, которая является необходимым условием измерений, достигается при таком весе груза, когда пластинка не изменяет своей длины. При проведении эксперимента нет необходимости точно подбирать вес, требуемый для выполнения этого условия, так как обычно зависимость длины пластинки от приложенного веса имеет линейный характер. Поэтому достаточно графически отобразить зависимость удлинения от веса и, соединив точки прямой, найти вес, соответствующий нулевому растяжению пластинки. Поверхностное натяжение рассчитывается по формуле:

$$\sigma = \frac{F}{d}.$$

Для хрупких тел метод нулевой ползучести неприменим. (Обоснуйте, почему.) Какой метод используют для определения поверхностного натяжения хрупких тел?

Для этого применяют **метод расщепления по плоскости спайности**. В этом методе измеряют силу F_c , которую необходимо приложить, чтобы заранее образованная в твердом теле трещина стала развиваться далее (Рис. 21). Поверхностное натяжение вычисляют по формуле:

$$\sigma = \frac{6(F_c l)^2}{Ed^2 h^3},$$

где l , d , h – длина, ширина и толщина отщепляемой пластинки, E – модуль Юнга. (Укажите недостатки метода.)

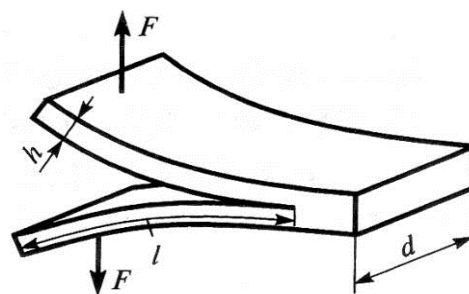


Рис. 21. Метод расщепления по плоскости спайности.

Вопросы и задания для самоконтроля знаний

1. Опишите явления, которые будут иметь место при погружении стеклянного и полиэтиленового капилляра в воду.
2. Для какой жидкости: уксусной или пропионовой кислоты разность давления в капле и над поверхностью капли будет больше?
3. Какие величины влияют на высоту капиллярного поднятия жидкости?
4. Какой метод определения поверхностного натяжения можно предложить для медной пластинки, слюды, графита?
5. Чему равно приращение энергии Гиббса для капель жировой фракции, которое достигается за счет диспергирования жира в майонезе, если межфазное поверхностное натяжение 55 мДж/м^2 , молярный объем жира $0,19 \text{ м}^3/\text{моль}$, а диаметр капель 35 мкм .

10. АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Краситель, растворенный в воде, удерживается поверхностью ткани, чернила – волокнами бумаги, примеси в воздухе – активированным углем, силикагелем, алюмогелем, удобрения – поверхностью почвы, шерстяная ткань захватывает своей поверхностью молекулы газов, составляющих воздух, чем и объясняется ее хорошая термоизолирующая способность, кожа наших рук – частицы загрязнений и т. д. Это явление носит название адсорбции (от лат. sorbeo – втягиваю, поглощаю).

Н. Н. Цюрупа

Избыточная энергия поверхностного слоя конденсированной фазы (жидкой или твердой) на границе с воздухом может самопроизвольно уменьшаться за счет сокращения площади поверхности или за счет явлений смачивания и растекания. В чем принципиальная разница между указанными процессами?

В первом случае удельная поверхностная энергия (интенсивный параметр, не зависящий от количества вещества) остается неизменным, а понижение энергии системы в целом происходит вследствие уменьшения экстенсивного параметра – площади поверхности (например, капли в воздухе принимают форму шара – тела с минимальной площадью поверхности). Во втором случае величина площади поверхности не изменяется, а суммарная энергия системы уменьшается за счет понижения энергии именно поверхностного слоя. Это происходит вследствие того, что частицы поверхностного слоя сильнее взаимодействуют с частицами смачивающего вещества, чем с молекулами воздуха. В итоге такое взаимодействие частично компенсирует силу, втягивающую поверхностные молекулы жидкости в объем, и их энергия понижается.

Какие еще процессы, которые могут протекать на границах раздела фаз независимо от их агрегатного состояния, приводят к понижению поверхностной энергии?

Наряду со смачиванием поверхности твердого тела жидкостью и растеканием жидкости по поверхности другой жидкости понижение поверхностной энергии системы может достигаться за счет **адсорбции** – *самопроизвольного перераспределения компонентов между объемом фазы и ее поверхностным слоем*. Адсорбция является универсальным процессом, так как она характерна для любых поверхностей раздела фаз

и встречается практически повсеместно. Чаще всего под адсорбцией подразумевают концентрирование вещества на твердой или жидкой поверхности, которое происходит вследствие перехода этого вещества из объема одной или нескольких контактирующих фаз на межфазную поверхность. Поглощающее (адсорбирующее) вещество называют **адсорбентом**, а поглощаемое (адсорбируемое) – **адсорбатом**. Здесь мы встречаемся с удивительным явлением, в котором интенсивные величины (концентрации) в самопроизвольном процессе не выравниваются, как обычно, а, наоборот, расходятся и в состоянии равновесия концентрации веществ в объемных фазах и на межфазных поверхностях не равны. Этот результат адсорбционного процесса был предсказан Гиббсом и после подтвержден экспериментально.

Наиболее яркий пример адсорбции – это поглощение активированным углем вредных для здоровья примесей из питьевой воды. Здесь адсорбентом служит активированный уголь, а адсорбатом – вредные примеси. Другой пример – концентрирование на поверхности любого твердого тела или жидкости молекул различных примесей, находящихся в воздухе. При растворении мыла в воде наблюдается понижение поверхностного натяжения образующегося раствора за счет перехода растворенных молекул на его поверхность из объемной фазы, что также относится к явлению адсорбции. *(Приведите другие примеры адсорбции, известные Вам из повседневной жизни, а также встречающиеся в природе, применяющиеся в промышленности, медицине. Предложите материалы, которые могут быть использованы в качестве адсорбентов. Как Вы считаете, какими характеристиками должны обладать эффективные адсорбенты?)*

Рассмотрение этого поверхностного явления начнем с адсорбции на границе раствор – газ и твердое тело – раствор. Какие величины используются для количественного описания адсорбции?

В честь Гиббса одна из количественных характеристик адсорбции названа *удельной* или *гиббсовской адсорбцией* (Γ). В соответствии с методом избыточных величин Гиббса ее можно выразить как

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

где n_i – количество вещества в реальной системе; n_i' – в фазе I, n_i'' – в фазе II идеальной системы; n_i^s – избыточное количество вещества в поверхностном слое; s – площадь межфазной поверхности.

Гиббсовская адсорбция – это избыток или недостаток вещества в межфазном поверхностном слое, приходящийся на единицу площади поверхности или единицу массы поверхности по сравнению с количеством вещества в таком же объеме фазы:

$$\Gamma_i = \frac{c_i^s \cdot V}{s} = c_i^s \cdot \delta,$$

где c_i^s – избыточная концентрация вещества в поверхностном слое; s – площадь межфазной поверхности; δ – толщина поверхностного слоя.

Для практического определения величины гиббсовской адсорбции можно использовать формулу:

$$\Gamma_i = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m},$$

где c_0 – начальная концентрация вещества в растворе; c – равновесная концентрация вещества в растворе, содержащем адсорбент; V – объем раствора; m – масса адсорбента.

Γ может быть положительной, если вещество концентрируется на поверхности, и отрицательной, если происходит переход вещества с поверхности в объем. Γ равна нулю, если концентрации искомого компонента в поверхностном слое и объемной фазе совпадают.

$$[\Gamma_i] = [\text{кг/м}^2], \text{ либо } [\text{кг/кг}], \text{ либо } [\text{моль/м}^2], \text{ либо } [\text{моль/кг}].$$

Помимо гиббсовской адсорбции, используется представление о *полной адсорбции* a_i :

$$a_i = c_i^s \cdot \delta.$$

Полная адсорбция – количество вещества в поверхностном слое толщиной δ в расчете на единицу поверхности или массы адсорбента.

Полная адсорбция не может принимать отрицательные значения. Она равна нулю, если концентрация искомого компонента в поверхностном слое равна нулю.

$$[a_i] = [\text{кг/м}^2], \text{ либо } [\text{кг/кг}], \text{ либо } [\text{моль/м}^2], \text{ либо } [\text{моль/кг}]$$

Какая взаимосвязь существует между гиббсовской и полной адсорбцией?

Полная адсорбция равна сумме гиббсовской адсорбции и концентрации вещества в слое объема толщиной, равной толщине поверхностного слоя:

$$a_i = \Gamma_i + c_i^s \cdot \delta.$$

Каким образом адсорбция растворенного вещества влияет на поверхностное натяжение на границе раствор – газ?

При адсорбции веществ на границе раздела фаз поверхностное натяжение может уменьшаться, повышаться или оставаться неизменным.

Вещества, которые при адсорбции на границе раздела понижают ее поверхностное натяжение, называют **поверхностно-активными веществами (ПАВ)**. Такие вещества имеют тенденцию переходить из объема раствора на его поверхность, т. е. происходит их концентрирование на межфазной поверхности; для них $\Gamma > 0$. Поверхностно-активные вещества, как правило, являются **дифильными** – они состоят из полярной и неполярной частей. Полярные части гидрофильны (имеют сродство к воде, молекулы которой также полярны). Полярные части органических ПАВ включают электрофильные атомы – O, N, S, P и др. (группы –OH, –COOH, –CONH₂, –CO, –SH, SO₂H, –PO₃H). Неполярные части являются гидрофобными и обычно представляют собой углеводородные радикалы. (*Вспомните, на какие группы можно разделить ПАВ согласно Ребиндеру?*)

При растворении таких дифильных молекул в воде термодинамически выгоднее оказывается их концентрирование на поверхности раствора, когда полярные части находятся в воде, а неполярные углеводородные «хвосты» ориентируются к воздушной фазе, молекулы которой также неполярны. Приведенные рассуждения справедливы не только для границы раздела вода – воздух, но и для любых фаз, различающихся степенью полярности их молекул. В этом случае молекулы ПАВ ориентируются таким образом, чтобы их полярная часть была направлена в сторону фазы, образованной более полярными молекулами, а неполярная соответственно – в сторону фазы, образованной менее полярными молекулами. В результате описанного процесса энергия молекул, находящихся в поверхностных слоях (поверхностное натяжение), уменьшается. Поверхностно-активные вещества отличаются невысокой растворимостью как в полярных, так и в неполярных средах.

Вещества, которые увеличивают поверхностное натяжение, называют **поверхностно-инактивными веществами (ПИВ)**. Они обычно представляют собой низкомолекулярные органические или неорганические электролиты (соли, кислоты, щелочи), которые диссоциируют на ионы, имеющие высокое сродство к воде. Такие ионы

стремятся уйти с поверхности раствора в объем; для них гиббсовская адсорбция отрицательна, т. е. $\Gamma < 0$. Особенностью ПИВ является их высокая растворимость в сильнополярных средах (воде).

Возможны также случаи, когда растворенное вещество практически не влияет на поверхностное натяжение раствора, оно равномерно распределяется между объемом и поверхностью раствора. Такие вещества называют **поверхностно-неактивными веществами (ПНВ)**. Пример ПНВ – раствор сахара в воде.

Изобразите графически описанные выше зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации растворенного вещества.

Зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации растворенного вещества при постоянной температуре называется **изотермой поверхностного натяжения**. На Рис. 22-а приведены изотермы поверхностного натяжения для растворов ПИВ, ПНВ и ПАВ.

При увеличении концентрации поверхностно-активного вещества в растворе его поверхностное натяжение уменьшается по экспоненциальному закону и выходит на плато (прямую) при некоторой концентрации, отвечающей полному заполнению поверхностного слоя молекулами ПАВ (Рис. 22-б).

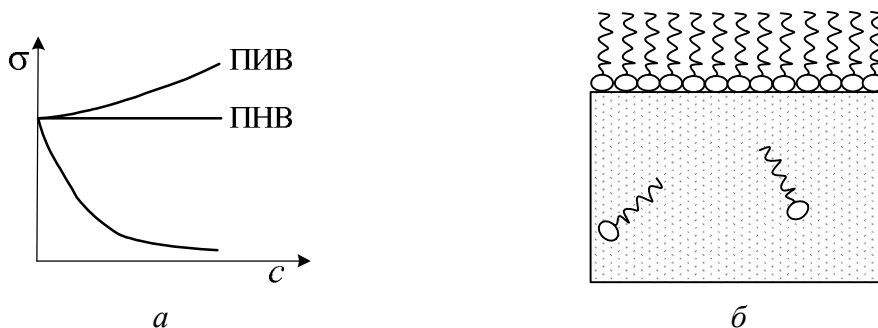


Рис. 22. Изотермы поверхностного натяжения (а) и схема, иллюстрирующая предельное заполнение поверхности раствора молекулами ПАВ (б).

В случае поверхностно-неактивного вещества изотерма представляет собой прямую, параллельную оси концентраций.

Зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации поверхностно-инактивного вещества также линейна и выражается прямой, образующей острый угол с осью концентраций, т. е. чем выше концентрация ПИВ, тем выше поверхностное натяжение раствора.

Существует ряд уравнений, с помощью которых можно охарактеризовать процессы адсорбции. Какое уравнение связывает величину поверхностного натяжения с гиббсовской адсорбцией? Проанализируйте это уравнение.

Простых и доступных методов определения избытка растворенного вещества в адсорбционном слое на границах раздела жидкость-газ и жидкость – жидкость пока нет. Однако адсорбция в растворах всегда сопровождается изменением поверхностного натяжения. Это позволяет определять величину адсорбции вещества по изменению поверхностного натяжения раствора.

Количественное соотношение между удельной адсорбцией растворенного вещества и изменением поверхностного натяжения раствора с ростом концентрации при постоянной температуре было получено Гиббсом. Соответствующее уравнение называется *уравнением изотермы адсорбции Гиббса* или просто *уравнением Гиббса*:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc},$$

где Γ – гиббсовская адсорбция (моль · м⁻²); c – равновесная концентрация вещества в растворе (моль · дм⁻³); R – универсальная газовая постоянная (Дж · моль⁻¹ · К⁻¹); T – абсолютная температура (К).

Типичная изотерма адсорбции ПАВ на границе раствор – газ представлена на Рис. 23.

Из уравнения Гиббса следует, что величину адсорбции растворенного вещества можно определить по изменению поверхностного натяжения жидкости с ростом концентрации этого вещества в растворе. Величина $\frac{d\sigma}{dc}$, соответствующая

бесконечно малой концентрации вещества c , взятая с обратным знаком и полученная при постоянных значениях температуры и давления, называется *поверхностной активностью* (g):

$$g = -\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{p,T}.$$

Поверхностная активность – это мера способности вещества изменять поверхностное натяжение. Очевидно, что чем больше величина g , тем сильнее способность вещества понижать поверхностное

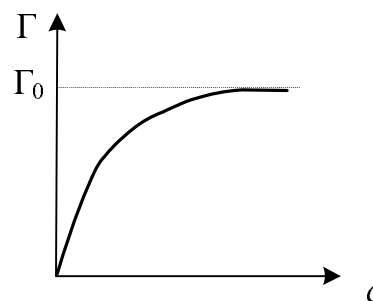


Рис. 23. Изотерма адсорбции ПАВ.

натяжение. (Укажите знак параметра g для ПАВ и ПИВ. Чему равно значение g для ПНВ?) Как видно из формулы, поверхностную активность вещества обычно определяют, аппроксимируя его концентрацию к нулю; в этом случае найденные значения g для разных ПАВ можно будет корректно сравнивать, так как они будут зависеть только от природы ПАВ и растворителя.

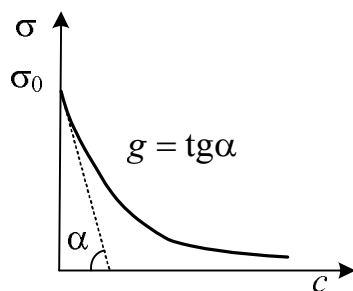


Рис. 24. Определение поверхностной активности графическим методом.

Графически поверхностная активность может быть получена из изотермы поверхностного натяжения (Рис. 24). Для этого к участку кривой, отвечающей минимальной концентрации растворенного вещества, проводится касательная до пересечения с осями. Поверхностная активность равняется тангенсу угла α (т. е. отношению приращения σ к приращению c). (Поясните, почему для определения g берется тангенс именно этого угла.)

Для каких систем возможно применение уравнения Гиббса?

На основании термодинамических представлений, использованных при выводе уравнения Гиббса, можно сделать заключение, что оно справедливо для разбавленных систем в любом агрегатном состоянии. (Приведите вывод уравнения Гиббса и докажете справедливость приведенного утверждения.) Однако на практике оно может быть использовано для определения величины адсорбции лишь для систем, для которых возможно экспериментальное определение поверхностного натяжения, т. е. для систем жидкость – газ и жидкость – жидкость.

Поясните понятие работы адсорбции, сопровождающейся ориентацией молекул.

Для характеристики процессов адсорбции с ориентацией адсорбирующихся молекул (например, с ориентацией дифильных молекул ПАВ на поверхности раствора) вводится понятие **работы адсорбции**. Работа адсорбции в данном случае – это работа, которую совершает система при обратимом изотермическом переносе полярной и неполярной частей молекулы из объема фазы на межфазную поверхность:

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

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

По Ленгмюру:

$$W = RT \ln \frac{a}{c_v \cdot \delta},$$

где c_v – равновесная концентрация в объеме.

На графической зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации ПАВ имеется линейный участок в области очень низких концентраций. Приведите уравнения, описывающие процесс адсорбции в сильно разбавленных растворах.

Для сильно разбавленных растворов характерна прямолинейная зависимость концентрации ПАВ, адсорбирующегося на межфазной поверхности, от концентрации растворенного вещества в объеме раствора. Эта зависимость описывается *уравнением Генри*:

$$a = k_{\bar{A}} c,$$

где $k_{\bar{A}}$ – *константа распределения* компонентов раствора между его поверхностью и объемом:

$$k_{\bar{A}} = \frac{c_s}{c_v}.$$

Зависимость величины поверхностного натяжения сильно разбавленного раствора от его концентрации также является прямолинейной:

$$\sigma = \sigma_0 - k_{\bar{A}} RT c.$$

Произведение $k_{\bar{A}} RT$ – постоянная величина для данного водного раствора и совпадает со значением поверхностной активности растворенного вещества по отношению к воде:

$$k_{\bar{A}} RT = -\frac{d\sigma}{dc}, \quad k_{\bar{A}} RT = g.$$

Какое уравнение используется для описания процессов адсорбции в случае более концентрированных растворов?

Для растворов с большой концентрацией растворенного вещества закон Генри неприменим. В этом случае зависимость адсорбции вещества от его концентрации в объемной фазе раствора может быть описана *уравнением Ленгмюра*:

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

где a – полная адсорбция; a_{∞} – предельная полная адсорбция, т. е. адсорбция при предельном заполнении поверхности раствора монослоем адсорбирующегося компонента; c – равновесная концентрация; k – константа адсорбционного равновесия.

Важно отметить, что, несмотря на то, что уравнение Ленгмюра было выведено специально для описания процессов адсорбции на границе раздела твердое тело – газ, оно хорошо применимо для описания адсорбции на границе растворов ПАВ и воздуха.

Для решения уравнения Ленгмюра необходимо знание констант a_{∞} и k . Опишите алгоритм графического определения указанных параметров.

Для экспериментальной проверки применимости уравнения Ленгмюра и нахождения констант уравнение Ленгмюра приводят к линейному виду, разделив концентрацию c на левую и правую части уравнения. После несложного преобразования получим:

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

При построении графика в координатах c/a – c должна получиться прямая (Рис. 25). Полученную прямую продолжают до пересечения с осью c/a и по величине тангенса угла наклона прямой находят значение предельной адсорбции a_{∞} . Значение константы адсорбции вычисляют, зная длину отрезка, отсекаемого прямой на оси c/a . Длина отрезка будет равняться $1/ka_{\infty}$.

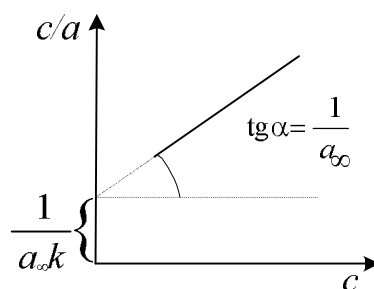


Рис. 25. Нахождение величины предельной адсорбции графическим методом.

Каким образом, зная параметр a_{∞} , можно определить длину и площадь поперечного сечения молекулы ПАВ?

Согласно принципу независимости поверхностного натяжения, который ввел Ленгмюр, величина предельной адсорбции a_{∞} одинакова для всех членов гомологического ряда, т. е. не зависит от длины углеводородной цепи, а определяется только площадью поперечного

сечения молекул. Это утверждение становится понятным, если рассмотреть строение поверхностного слоя при его предельном заполнении. В этом случае дифильные молекулы могут располагаться в поверхностном слое единственным возможным образом, когда гидрофильные части молекул находятся на поверхности воды и плотно примыкают друг к другу, а гидрофобные радикалы ориентируются к воздушной среде (так называемый «часток Лэнгмюра», см. Рис. 22-б).

Следовательно, если предельная адсорбция – это количество моль ПАВ, полностью занимающее единицу поверхности, то величина, обратная предельной адсорбции, будет давать суммарную площадь поперечного сечения одного моль молекул. Тогда:

$$S_{\text{и}} = \frac{1}{a_{\infty} \cdot N_A}.$$

Для нахождения длины молекулы необходимо помимо $S_{\text{молек}}$ знать ее объем:

$$V_{\text{и}} = \frac{M}{\rho \cdot N_A}, \text{ тогда } \delta = \frac{V_{\text{и}}}{S_{\text{и}}} = \frac{M \cdot a_{\infty} \cdot N_A}{\rho \cdot N_A} = \frac{M \cdot a_{\infty}}{\rho},$$

где M – молярная масса ПАВ; ρ – плотность ПАВ; δ – длина молекулы ПАВ.

Какое уравнение описывает зависимость поверхностного натяжения водных растворов ПАВ от их концентрации?

Как уже отмечалось выше, основным для изучения адсорбции водорастворимых ПАВ на границе раздела вода – воздух является метод измерения зависимости поверхностного натяжения раствора ПАВ от его концентрации. Построение изотермы поверхностного натяжения позволяет перейти впоследствии к искомой изотерме адсорбции.

Б. Шишковский, исследуя зависимость поверхностного натяжения водных растворов гомологов карбоновых кислот от их концентрации, получил эмпирическое уравнение, которое на современном этапе развития коллоидной химии имеет следующий вид:

$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot \ln(1 + bc) - \text{уравнение Шишковского},$$

где σ – поверхностное натяжение раствора, σ_0 – поверхностное натяжение воды, c – равновесная концентрация ПАВ, a и b – эмпирические константы.

Впоследствии было обнаружено, что такая зависимость справедлива не только для карбоновых кислот, но и для других растворимых в воде органических ПАВ (спирты, амины, альдегиды, сульфокислоты и др.).

Параметр a в уравнении Шишковского совпадает для всех членов гомологического ряда некоторых классов дифильных органических соединений, обладающих поверхностно-активными свойствами.

Константа b отличается для членов одного гомологического ряда, и в его пределах ее значение увеличивается в 3–3,5 раза при переходе к каждому следующему гомологу. Отметим, что указанная закономерность была уже установлена ранее и известна как **правило Дюкло – Траубе**. (Получите теоретический аналог уравнения Шишковского, решая совместно уравнения Гиббса и Ленгмюра.)

Вопросы и задания для самоконтроля знаний

1. Какие процессы, происходящие на границе конденсированных фаз с воздухом, могут вызывать понижение энергии гетерогенной системы?
2. Чем отличается хемосорбция от физической адсорбции?
3. Какие величины используются для количественного описания адсорбции?
4. Получите уравнение, связывающее полную адсорбцию с гиббсовской.
5. Что Вы знаете о классификации ПАВ?
6. Что такое изотерма поверхностного натяжения?
7. Какие уравнения, характеризующие адсорбцию, Вы знаете?
8. Что такое поверхностная активность? Как ее определяют по экспериментальным данным?
9. Что такое работа адсорбции?
10. Как определить параметры молекул ПАВ?
11. Взаимосвязь между какими характеристиками поверхностного слоя устанавливает уравнение Шишковского?

11. АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ НА ОДНОРОДНОЙ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – РАСТВОР

По некоторым версиям причиной болезни И. Ньютона и Наполеона Бонапарта явилась адсорбция в одном случае паров ртути, которые были обнаружены в волосах великого ученого (до болезни Ньютон 18 лет работал с ртутью), а во втором – паров мышьяка (в обоях спальни Наполеона обнаружили арсенид мышьяка).

А. Д. Зимон

Поглощение паров древесным углем было впервые описано К. Шееле в 1773 г. и аббатом Ф. Фонтана в 1777 г. Первое систематическое изучение адсорбции было проведено Т. Сосюром, исследовавшим поглощение различных газов некоторыми адсорбентами. К настоящему времени известны многочисленные области применения адсорбции, среди которых важнейшими являются: очистка газов от примесей (очистка аммиака перед его контактным окислением, очистка воздуха в подводных лодках и противогазах); извлечение и рекуперация веществ (извлечение газаoline из природного газа, рекуперация паров летучих растворителей в производстве полимерных пленок, волокон); гетерогенный катализ (реакция между оксидом углерода и водородом при синтезе метанола, протекающая при контакте с высокодисперсными кизельгуром или силикагелем, на которые нанесена смесь $\text{Co-TiO}_2\text{-MgO}$); фракционирование и анализ многокомпонентных систем (адсорбционная хроматография).

«Классические» теории адсорбции были разработаны в начале XX в. Они рассматривают обратимые процессы исходя из общей трактовки сил межмолекулярного взаимодействия и охватывают процессы физической адсорбции и обратимые хемосорбционные процессы.

В чем особенности процессов физической и химической адсорбции?

Физическая адсорбция обусловлена действием физических сил притяжения – различными типами ван-дер-ваальсового взаимодействия. Напомним, что силы Ван-дер-Ваальса включают три вида взаимодействия. Основное из них – это **дисперсионное взаимодействие**, проявляющееся между неполярными молекулами. Оно обусловлено

взаимодействием (балансом притяжения и отталкивания) мгновенных диполей, которые возникают в результате флуктуаций электронной плотности в атомах или молекулах. При взаимодействии между полярными и неполярными молекулами – **индукционным взаимодействии** – полярная молекула вызывает возникновение диполя в неполярной. Наиболее очевидным является **ориентационное взаимодействие**, которое вызывается притяжением и отталкиванием полярных молекул – диполей.

Физическая адсорбция характеризуется обратимостью и уменьшением степени адсорбции при повышении температуры, так как она является экзотермическим процессом (протекающим с выделением теплоты). Тепловой эффект физической адсорбции невелик и составляет 10–80 кДж/моль. Пример физической адсорбции – поглощение инертных газов активированным углем.

Химическая адсорбция (хемосорбция) происходит за счет образования химических связей между молекулами (ионами, атомами) адсорбата и адсорбента. Хемосорбция обычно необратима; она, в отличие от физической адсорбции, является локализованной, т. е. молекулы адсорбата не могут перемещаться по поверхности адсорбента. Поскольку химическая адсорбция – химический процесс, требующий достижения энергии активации, которая достаточно велика (40–120 кДж/моль), повышение температуры способствует протеканию реакции. Пример хемосорбции – адсорбция кислорода на поверхности серебра при высокой температуре. В процессе хемосорбции образуются химические связи между адсорбентом и адсорбатом, и они теряют свою индивидуальность, т. е. по сути, образуется новое химическое соединение.

Необходимо иметь в виду, что химическое взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом в некоторых случаях может привести даже к повышению энергии межфазной поверхности. Движущая сила такого процесса – суммарный выигрыш в энергии Гиббса системы. Это возможно, если понижение химической составляющей энергии больше, чем повышение поверхностной энергии.

Отметим, что четко разделить явления физической и химической адсорбции можно лишь в очень редких случаях. Обычно реализуются промежуточные варианты, когда основная масса адсорбируемого вещества связывается относительно слабо и лишь небольшая часть – прочно.

В 1915 г. И. Ленгмюр и М. Поляни одновременно и независимо друг от друга создали две совершенно разные теории. Изложите их основы.

Ленгмюр исходил из предположения, что адсорбция является химическим процессом, и адсорбированные молекулы на поверхности адсорбента располагаются в виде одного слоя атомов или молекул. Поляни считал, что адсорбция представляет собой физический процесс и адсорбционная фаза состоит из многих слоев молекул. Обе теории были во многих отношениях плодотворны, однако имели определенные ограничения. Теория Поляни применима только к ван-дер-ваальсовой адсорбции, теория Ленгмюра, с известными ограничениями, применима как к химической, так и к физической адсорбции.

Известны три вывода уравнения Ленгмюра: кинетический, данный самим Ленгмюром, термодинамический, данный М. Фольмером, и статистический вывод Р. Фаулера. *(Выведите уравнение Ленгмюра, приняв, как и он, что число активных центров на поверхности равно единице, а долю активных мест, связанных с адсорбированными молекулами, т. е. ту часть поверхности, которая занята молекулами адсорбата, обозначьте через Θ .)*

Для обработки экспериментальных данных обычно используется линейная форма уравнения Ленгмюра:

$$\frac{p}{a} = \frac{p}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty}k}.$$

В этом случае изотерма адсорбции, т. е. зависимость адсорбции от давления адсорбата, представляется в виде прямой линии, и появляется возможность определить важнейшие адсорбционные константы (k и p_{∞}). *(Вы помните, какой физический смысл имеют эти величины?)*

К сожалению, изотерма адсорбции не дает конкретных сведений о скорости адсорбции. Кинетика адсорбции – это самостоятельная область исследований. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что адсорбция газов и паров протекает чрезвычайно быстро. Например, противогазный уголь извлекает из воздуха, содержащего 7000 молекул хлорпикрина на миллион молекул смеси, 99,99 % вещества за 0,03 с.

Скорость адсорбции (как и любой другой гетерогенной реакции) пропорциональна числу возможных соударений молекул со свободной поверхностью. Каждая молекула задерживается на поверхности в течение короткого времени, затем в результате флуктуаций энергии молекулы отрываются от активного центра, уступая место новым. Отношение констант адсорбции и десорбции – постоянная величина.

Опыт показывает, что уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра:

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

где p – равновесное парциальное давление газа или пара, сравнительно удовлетворительно дает количественную характеристику адсорбции при низких и высоких концентрациях поглощаемого вещества.

Адсорбция газов на твердой поверхности в области средних давлений может быть также описана полуэмпирическим **уравнением Бедекера – Фрейндлиха**:

$$\frac{x}{m} = kp^{1/n},$$

где x – количество адсорбированного вещества; m – масса адсорбента; k и $1/n$ – константы; p – равновесное давление пара или газа в системе.

Несмотря на то, что уравнение Фрейндлиха широко применяется на практике, оно имеет определенные недостатки. Многочисленные исследования показали, что значения величины адсорбции, вычисляемые на основании этого уравнения, не соответствуют данным опыта в области малых и больших концентраций. Константы k и $1/n$ не имеют определенного физического смысла и являются исключительно эмпирическими.

Было установлено, что наряду с изотермами монослойной адсорбции, на практике часто встречаются изотермы, не имеющие второго участка, почти параллельного оси абсцисс и отвечающего насыщению адсорбента адсорбатом (Рис. 26).

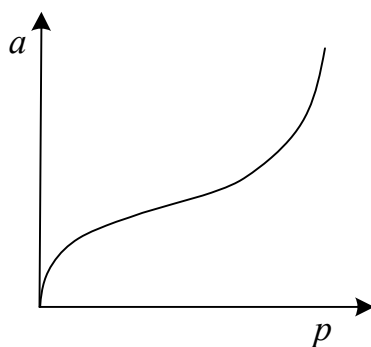


Рис. 26. Изотерма полимолекулярной адсорбции.

Для объяснения этого явления М. Поляни предложил **теорию полимолекулярной адсорбции**, называемую также **потенциальной теорией Поляни**.

По теории Ленгмюра молекулы адсорбата, притянутые к отдельным активным точкам, между собой не взаимодействуют. Однако при

накоплении в адсорбционном слое молекул веществ с большой молекулярной массой между ними могут возникнуть значительные силы сцепления. В этом случае уравнение Ленгмюра дает неверные результаты. В ряде случаев, в частности при применении пористых адсорбентов, таких, как уголь, силикагель и др., формула Фрейндлиха дает лучшие результаты, чем уравнение Ленгмюра.

Основные положения теории Ленгмюра

1. Адсорбция является локализованной и вызывается силами межмолекулярного взаимодействия. Она представляет собой обратимый химический процесс.
2. Адсорбция молекул адсорбата происходит на активных центрах, всегда присутствующих на поверхности адсорбата.
3. Вследствие малого радиуса действия адсорбционных сил и способности их к насыщению каждый активный центр, адсорбируя одну молекулу адсорбата, становится неспособным к дальнейшей адсорбции.
4. Адсорбированные молекулы удерживаются активными центрами в течение определенного времени, затем происходит десорбция, после чего активный центр вновь может адсорбировать молекулы адсорбата.
5. Силы взаимодействия между адсорбированными молекулами отсутствуют.

Основные положения теории Поляни

1. Адсорбция обусловлена исключительно физическими силами взаимодействия.
2. На поверхности адсорбента нет активных центров, а адсорбционные силы действуют вблизи поверхности адсорбента и образуют около этой поверхности со стороны газовой фазы непрерывное силовое поле.
3. Адсорбционные силы действуют на расстояниях, больших, чем размеры отдельных молекул, и поэтому у поверхности адсорбента образуется адсорбционный объем, который при адсорбции заполняется молекулами адсорбата.
4. Действие адсорбционных сил по мере удаления от поверхности уменьшается и на некотором расстоянии становится равным нулю.
5. Притяжение данной молекулы поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном пространстве других молекул, вследствие чего возможна полимолекулярная адсорбция.
6. Адсорбционные силы не зависят от температуры, и поэтому адсорбционный объем при изменении температуры не изменяется.

В соответствии с теорией Поляни для каждой пары адсорбент – адсорбат **характеристическая кривая**, т. е. зависимость адсорбционного потенциала ε от объема V , заключенного между поверхностью, соответствующей данному потенциалу, и поверхностью адсорбента, устанавливается по экспериментально определяемой изотерме адсорбции. Эта зависимость имеет вид:

$$\varepsilon_i = \int_{p_s}^p V_i dp = \int_{p_s}^p \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_s}{p}$$

где V_m – молярный объем газа; p_s – равновесное давление в газовой фазе вне адсорбционного слоя; p – давление насыщенного пара в области поверхностного слоя. (Дайте определение ε как работы!)

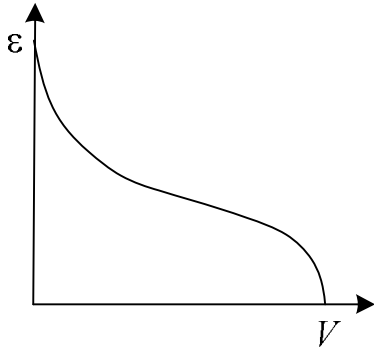


Рис. 27. Типичная характеристическая кривая

Характеристические кривые инвариантны по температуре: $\frac{d\varepsilon}{dT} = 0$. Указанное свойство

характеристической кривой имеет огромное практическое значение, так как позволяет по одной экспериментальной изотерме адсорбции построить через кривую $\varepsilon-V$, семейство изотерм для любых заданных значений по схеме:

$$\begin{aligned} a_1 &\rightarrow V \rightarrow a_2; \\ p_1 &\rightarrow \varepsilon \rightarrow p_2. \end{aligned}$$

($V_i = a_i V_1 = \sqrt{a_i \frac{M}{\rho}}$, где ρ – плотность вещества в жидком состоянии).

Для другого адсорбата изотерму можно вычислить по уже найденной характеристической кривой.

Адсорбционный потенциал для данного адсорбента ε_1 изменяется одинаково для всех адсорбируемых веществ. Поэтому при равных заполнениях адсорбционного слоя отношение адсорбционных потенциалов двух адсорбатов является постоянной величиной:

$$\frac{\varepsilon_1'}{\varepsilon_1} = \frac{\varepsilon_2'}{\varepsilon_2} = \dots = \frac{\varepsilon_i'}{\varepsilon_i} = \dots = \beta.$$

Кривые с постоянным отношением ординат называются **аффинными** (от лат. *affinis* – родственный, соответственный). Поэтому β называют **коэффициентом аффинности**.

В целом теория Поляни, несмотря на свою ограниченность (отсутствие аналитического выражения для изотермы), отнюдь не потеряла практического значения и до настоящего времени остается теорией, пригодной для описания адсорбции на адсорбентах с резкой энергетической неоднородностью, например, на активированных углях.

Делались попытки обобщить теории Ленгмюра и Поляни. Одной из наиболее удачных попыток является так называемая **теория БЭТ** (теория Брунауэра – Эммета – Теллера, 1935–1940 гг.).

Основные положения теории БЭТ:

1. На поверхности адсорбента имеется определенное число активных центров.
2. Взаимодействием адсорбированных молекул в первом и последующих слоях пренебрегают.
3. Каждая молекула первого слоя может стать активным центром для адсорбции образования последующих слоев.
4. Предполагается, что во втором и последующих слоях все молекулы имеют такую же сумму статистических состояний, как и жидкости.

Уравнение изотермы адсорбции в линейном виде (*Запишите его!*) позволяет графически определить параметры c и Γ_{∞} . (*Вспомните, c – это концентрация?*)

От адсорбции газов и паров существенно отличается адсорбция из растворов на твердой поверхности. Так, при адсорбции газов поверхность адсорбента с ростом давления постепенно заполняется адсорбатом в соответствии с изотермой адсорбции. При адсорбции из жидких растворов поверхность адсорбента всегда полностью занята молекулами растворителя и растворенного вещества. Растворенное вещество может адсорбироваться на адсорбенте, только вытесняя молекулы растворителя с его поверхности.

Для характеристики равновесной адсорбции из раствора используют какую-либо изотерму адсорбции.

Для достаточно разбавленных растворов адсорбция хорошо описывается уравнением Ленгмюра или Бедекера – Фрейндлиха, которое для адсорбции из растворов имеет вид:

$$\Gamma = kc^{1/n}.$$

Для экспериментального исследования адсорбции из растворов используют другие уравнения, например: $\Gamma_{\text{эк}} = \frac{(\tilde{n}_0 - \tilde{n}_1)V}{m},$

где $\Gamma_{\text{эк}}$ – количество вещества, адсорбированного 1 г адсорбента, моль/г; c_0 и c_1 – начальная и равновесная концентрации адсорбата, моль/дм³; V – объем раствора, из которого происходит адсорбция, дм³; m – масса адсорбента.

Существенную роль при адсорбции из жидких растворов играет природа растворителя и адсорбента. Общее правило: чем лучше данный

растворитель смачивает адсорбент, тем меньше адсорбция растворенного вещества и наоборот. Адсорбция растворенного вещества на твердой поверхности будет тем больше, чем больше разность полярностей между растворителем и адсорбентом, и наоборот. Таким образом, адсорбция идет в сторону уравнивания полярностей и тем сильнее, чем больше разность полярностей (**правило уравнивания полярностей Ребиндера**).

Адсорбция электролитов из водных растворов на твердых адсорбентах является еще более сложным процессом, чем молекулярная адсорбция. На адсорбции ионов существенно сказывается природа адсорбента. Так, ионы, способные поляризоваться, адсорбируются обычно на поверхностях, состоящих из полярных молекул или ионов. Процесс адсорбции ионов усложняется еще и тем, что он, как правило, необратим.

Радиус ионов сильно влияет на их способность адсорбироваться. Ионы одинаковой валентности адсорбируются тем лучше, чем больше их эффективный радиус (радиус в кристаллической решетке). Причина этого заключается в том, что поляризующее действие иона тем больше, чем меньше его размер. А это в свою очередь приводит к различной степени гидратации ионов. Ионы большого радиуса (при одном и том же заряде) гидратируются в меньшей степени, а поэтому их гидратная оболочка в меньшей степени препятствует адсорбции. Гидратная оболочка препятствует адсорбции ионов, так как она ослабляет электрическое взаимодействие. Ряды ионов, составленные в порядке уменьшения их способности связывать воду, называются **литотропными рядами (рядами Гедройца или рядами Гофмейстера)** (Рис. 28).

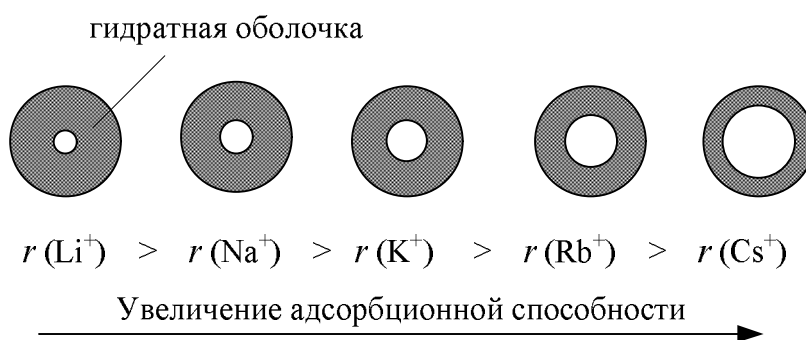


Рис. 28. Литотропный ряд на примере группы щелочных металлов.

Несомненный интерес для коллоидной химии представляет адсорбция ионов поверхностью кристалла. В этом случае адсорбцию можно рассматривать как кристаллизацию, т. е. достройку кристаллической решетки способным адсорбироваться ионом (*Вспомните правило Панета – Фаянса о способности ионов достраивать*

кристаллическую решетку, которое Вы изучали, когда рассматривали формирование мицелл в золях!) При этом на кристалле образуется **двойной электрический слой (ДЭС)**.

Образование ДЭС ведет к изменению поверхностного натяжения. Взаимосвязь между поверхностным натяжением и электрическими характеристиками поверхностного слоя выражается **термодинамическими уравнениями Липпмана**:

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -q^s,$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\varphi^2} = -C,$$

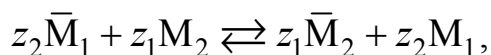
где φ – электрический заряд поверхности; q^s – поверхностная плотность заряда; C – электрическая емкость ДЭС на поверхности.

Из первого уравнения Липпмана следует, что формирование ДЭС ведет к снижению поверхностного натяжения, поскольку производная $\frac{d\sigma}{d\varphi}$ отрицательная при любом знаке заряда поверхности. По зависимости $\sigma = f(\varphi)$, которая называется электрокапиллярной кривой, можно рассчитать q^s и C .

Если же на поверхности адсорбента уже имеется ДЭС, то при контакте этого адсорбента с электролитом почти всегда в той или иной степени происходит **ионообменная адсорбция**. Подвижные противоионы электрического слоя способны обмениваться на другие ионы, находящиеся в растворе.

Первые сообщения об ионообменной адсорбции были сделаны Г. Томпсоном и К. Уэсли в 1850 г. Они установили, что между водными растворами солей и почвами происходит обмен ионами. Вещества, способные к ионному обмену и используемые для адсорбции ионов, получили название **ионообменников** или **ионитов**.

Ионообменную реакцию с участием ионов, различающихся по величине зарядов, можно представить следующим уравнением:



где z_1 и z_2 – заряды обменивающихся ионов M_1 и M_2 (вертикальная черта означает ионы, находящиеся в фазе ионите).

Равновесие в адсорбционной системе характеризуют константой ионообменного равновесия $K_{1,2}$:

$$K_{1,2} = \frac{\bar{c}_2^{z_1} \cdot c_1^{z_2}}{\bar{c}_1^{z_2} \cdot c_2^{z_1}},$$

где c_1 и c_2 – концентрация ионов в фазе раствора, $\bar{c}_1$ и $\bar{c}_2$ – концентрация ионов в фазе ионита.

Иногда удобно пользоваться соотношением, в котором концентрация и соответствующей ей показатель степени относятся к одному и тому же иону:

$$K'_{1,2} = K_{1,2}^{1/(z_1 \cdot z_2)} = \frac{\bar{c}_2^{1/z_2} \cdot c_1^{1/z_1}}{\bar{c}_1^{1/z_1} \cdot c_2^{1/z_2}}$$

Запись константы равновесия в такой форме называют **уравнением Никольского**.

Иониты имеют каркасную структуру, «сшитую» ковалентными связями. Заряд каркаса скомпенсирован противоположным зарядом подвижных противоионов, находящихся в адсорбционной и диффузионной частях ДЭС.

Иониты делятся на **органические** и **неорганические** (по составу), на **природные** и **синтетические** (по происхождению), на **катиониты**, **аниониты** и **амфолиты** (по заряду обмениваемых ионов; последние способны обменивать как катионы, так и анионы).

Под емкостью ионита понимают его способность обменивать ионы, которая определяется числом функциональных групп и теоретически является величиной постоянной, а практически – зависит от ряда условий.

Статическая обменная емкость – полная емкость, характеризующая общее число обменных групп (ммоль экв на 1 г воздушно-сухого ионита или на 1 см³ набухшего).

Динамическая обменная емкость – определяется той частью ионогенных групп, которая участвует в обмене в технологических условиях, например, в ионообменной колонке при движении раствора относительно ионита. Динамическая обменная емкость всегда меньше статической, она зависит от скорости движения раствора, размера колонки и др.

Вопросы и задания для самоконтроля знаний

1. Сформулируйте основные положения теории Ленгмюра и запишите уравнение изотермы адсорбции.

2. Проанализируйте уравнение при: а) $c \rightarrow \infty$; б) $c \rightarrow 0$; в) $\Gamma = \Gamma/2$. Чему равна константа k ?
3. Как Вы понимаете термины «мономолекулярная адсорбция» и «полимолекулярная адсорбция»?
4. Входит ли в теорию Поляни представления о локализованной адсорбции?
5. Что такое адсорбционный объем, адсорбционный потенциал, характеристическая кривая?
6. Охарактеризуйте практические возможности теории Поляни исходя из того, что Вы имеете изотерму адсорбции вещества на адсорбенте. Какие зависимости можно получить, пользуясь этой теорией и экспериментальной изотермой адсорбции?
7. Каковы основные положения теории БЭТ и ее практическое значение? Какую важнейшую характеристику адсорбента получают, пользуясь этой теорией?
8. В чем заключаются особенности адсорбции из растворов?
9. Объясните, почему при высоких концентрациях растворенного вещества удельная адсорбция $\frac{(\tilde{n}_0 - \tilde{n}_1)V}{m}$ часто становится отрицательной величиной, т. е. кривая зависимости удельной адсорбции от концентрации опускается ниже оси абсцисс.
10. Будет ли отличаться ориентация молекул ПАВ при адсорбции из водных растворов на угле и силикагеле?
11. Какое правило установил П. Ребиндер для адсорбции из растворов?
12. К. Гедройц установил, что носителем обменной адсорбции в почве является почвенный поглощающий комплекс, который представляет собой высокодисперсную смесь нерастворимых в воде алюмосиликатных, органических и органоминеральных соединений. В обмене участвуют только катионы. Какой из перечисленных ионов вытесняет больше бария из образца черноземной почвы: Mg^{2+} , Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cu^{2+} ? Расположите эти ионы в порядке увеличения вытеснительной способности.

12. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ, ОБРАЗОВАННЫХ МАЛОРАСТВОРИМЫМИ И НЕРАСТВОРИМЫМИ ПАВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ – ГАЗ. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Джона Мангльса вдруг осенила идея. «Жир! – вскричал он. – Жир, ребята. Пашите сюда баки с тюленьим жиром». Команда сразу поняла мысль капитана. Он хотел применить средство, иногда дающее отличные результаты: можно умерить ярость волн, вылив на них слой жидкого жира; этот слой всплывает на поверхность и ослабляет волны. Жир успокаивает волны мгновенно, но действие его кратковременно.

Ж. Верн

Вы, наверное, неоднократно могли наблюдать образование тонких пленок различных веществ на поверхности воды или других жидкостей. Приведите примеры таких пленок. Каков механизм их образования?

В качестве примера можно привести образование на поверхности воды пленок нефти, бензина, масел, ПАВ. Такие пленки могут быть невидимы невооруженным глазом (пленки моющих веществ), проявляться в виде интерференционной картины (тонкие слои бензина, нефти) или могут быть обнаружены как достаточно толстые окрашенные пленки (пленки нефти, нафталина).

Пленки на поверхности жидкости могут образовываться двумя способами:

➤ адсорбцией веществ из объема раствора на его поверхности (*слои Гиббса*). По такому механизму образуются пленки малорастворимых в данном растворителе веществ, которые являются по отношению к нему поверхностно-активными (водные растворы моющих средств, малорастворимых спиртов, кислот и др.). Возможен также механизм адсорбции веществ из газовой фазы;

➤ непосредственным нанесением вещества на поверхность жидкости получают пленки нерастворимых веществ (*слои Ленгмюра*). В случае жидкостей (нефть, масла и др.) пленки формируются за счет самопроизвольного растекания. (*Сформулируйте условия, при которых реализуется неограниченное растекание жидкости по поверхности другой жидкости с образованием монослоя.*) Твердые вещества наносят либо в виде порошка, либо в виде раствора в легколетучем растворителе,

который впоследствии может быть удален испарением (нафталин, камфара и др.).

Молекулы вещества, образующие поверхностную пленку на поверхности жидкости, взаимодействуют не только с ее молекулами, но и друг с другом. Интенсивность обоих взаимодействий существенно зависит (помимо температуры) как от природы вещества и жидкости, так и от толщины пленки. Поверхностные пленки по аналогии с резиновыми пленками (*Почему такая аналогия не может быть полной?*) характеризуются давлением, которое называют *поверхностным* или *двухмерным*. Опишите устройство и принцип действия прибора, сконструированного Ленгмюром для измерения двухмерного давления поверхностных пленок.

Прибор Ленгмюра, изображенный на Рис. 29, представляет собой плоскую кювету с гидрофобизированными парафином стенками. На поверхности кюветы помещают легкий плавающий барьер, соединенный с динамометром. В современных вариантах прибора используют высокочувствительные автоматические силоизмерители.

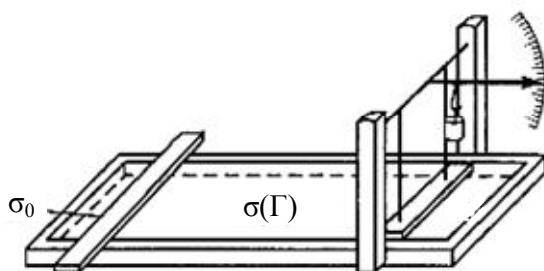


Рис. 29. Весы Ленгмюра для измерения давления поверхностных пленок.

В кювету наливают до краев воду и в промежуток между подвижным (измерительным) и неподвижным (вспомогательным) барьерами наносят измеряемое вещество (ПАВ), образующее поверхностную пленку. Двухмерное давление π , создаваемое пленкой, действует на измерительный барьер. Оно пропорционально показаниям динамометра:

$$\pi = \frac{f}{l},$$

где f – сила, фиксируемая динамометром; l – ширина барьера.

Для изменения площади поверхности, на которой нанесено заданное количество вещества (т. е. для изменения степени заполнения

поверхности, которое влияет на состояние пленки), передвигают неподвижный вспомогательный барьер. (Каково типичное значение двухмерного давления нерастворимых пленок?)

Проанализируйте зависимость $\pi-s_m$, получаемую в результате проведения описанного эксперимента. Какую информацию об исследуемом веществе можно получить из данной зависимости?

По зависимости поверхностного давления пленки от значения адсорбции Γ (или площади поверхности, приходящейся на 1 молекулу (или 1 моль) вещества пленки s_m (S_m)), можно судить об агрегатном состоянии пленки (Рис. 30). Эта зависимость

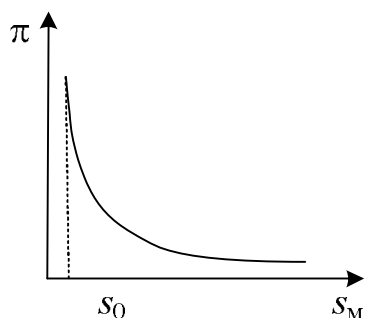


Рис. 30. Зависимость поверхностного давления пленки от площади, приходящейся на 1 молекулу.

аналогична изотерме для реальных газов и паров. Так, при больших значениях s_m (пленка сильно растянута) молекулы пленки расположены на большом расстоянии друг от друга и ведут себя подобно двухмерному газу, поэтому зависимость $\pi-s_m$ представляет собой линейный участок, параллельный оси абсцисс. В результате выполнения многочисленных исследований Ленгмюра и его последователей (Н. Адама, Е. Райдила и др.) было показано, что для широкого круга веществ независимо от природы молекул

ПАВ при $\Gamma \rightarrow 0$ справедливо выражение $\pi s_m \rightarrow k_B T$.

По мере увеличения s_m (за счет приближения вспомогательного барьера к измерительному и/или увеличения концентрации ПАВ) молекулы ПАВ приближаются друг к другу. При достижении некоторого предела молекулы образуют сплошную жидкую пленку в виде монослоя, что соответствует резкому увеличению π вследствие малой сжимаемости жидкости. Если притяжение молекул выражено слабо, то зависимость двухмерного давления от площади поверхности, приходящейся на одну молекулу, может быть описана предложенным М. Фольмером выражением, аналогичным уравнению идеального газа с введенной поправкой на собственный объем молекулы:

$$\pi(s_1 - s_0) = k_A T.$$

Однако рост двухмерного давления при сжатии адсорбционного слоя ограничен некоторой величиной $\pi_{\max}$, которая называется **давлением коллапса**, так как при этом мономолекулярный слой, как

правило, теряет свою устойчивость, на его поверхности образуются складки и возникают полимолекулярные участки (Рис. 31).

По изотермам поверхностного давления можно не только установить тип поверхностной пленки, но и определить размеры и форму молекул ПАВ, образующих пленку.

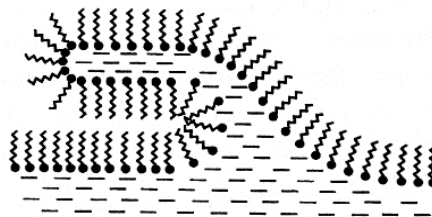


Рис. 31. Коллапс пленки.

Значение s_0 , соответствующее $\pi_{\max}$, можно принять за площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ при предельном заполнении монослоя, т. е. она равна *площади поперечного сечения одной молекулы ПАВ*:

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

Величина s_0 приблизительно постоянна для неразветвленных членов гомологического ряда некоторых классов ПАВ (*вспомните правило Дюкло-Траубе!*). Более того, s_0 не зависит от природы полярной группы, что свидетельствует о том, что она определяется площадью поперечного сечения углеводородной цепи.

Часто изотерму поверхностного давления строят в координатах $\pi s_m - \pi$ (Рис. 32). Тогда $s_0 = \operatorname{tg} \alpha$.

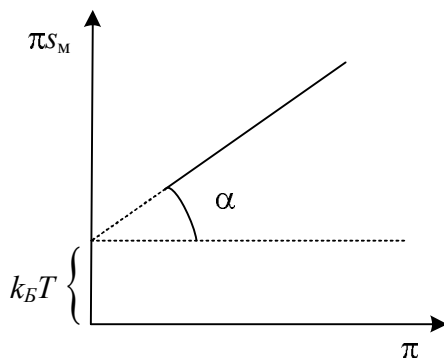


Рис. 32. Изотерма поверхностного давления в координатах $\pi s_m - \pi$.

Если неизвестна молекулярная масса ПАВ, то надо преобразовать полученное выражение, умножив его каждый член на $\frac{m}{M} \cdot N_A$. В результате получим:

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

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

Далее построим график $\pi S = f(\pi)$ (Рис. 33).

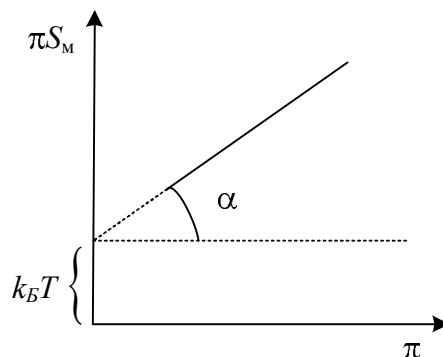


Рис. 33. Изотерма поверхностного давления в координатах $\pi S_M - \pi$.

Из этого выражения находят молекулярную массу белков:

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

(Каким образом изменяются свойства жидкости при образовании на ее поверхности пленки ПАВ?)

Охарактеризуйте возможные типы состояний поверхностных пленок.

В самом общем случае в адсорбционном слое действуют силы как межмолекулярного отталкивания, так и межмолекулярного притяжения. Состояние пленки определяется, с одной стороны, природой веществ (т. е. силой взаимодействия молекул пленкообразующего вещества между собой и с молекулами жидкости), а с другой – концентрацией пленкообразующего вещества. Адсорбционные слои могут находиться не только в состояниях, аналогичных известным для объемных фаз (например, в газообразном, твердом, жидком), но и обнаруживают некоторые иные, не имеющие аналогов в объемных фазах.

Наиболее полное представление о состоянии поверхностных пленок охватывает классификация А. Адамсона. Согласно этой классификации поверхностные пленки делятся на 4 типа.

1. Газообразные пленки (G-пленки). В таких пленках молекулы располагаются на большом расстоянии друг от друга и соответственно слабо взаимодействуют. Они движутся практически независимо,

напоминая по свойствам молекулы газа (Рис. 34). Образование пленок этого типа характерно для веществ, у которых углеводородная часть содержит 12–22 атома углерода. Они существуют при низких значениях двухмерного давления или достаточно высоких температурах. Такие пленки аналогичны поверхностным пленкам, которые образуют растворимые ПАВ при очень низкой их концентрации.

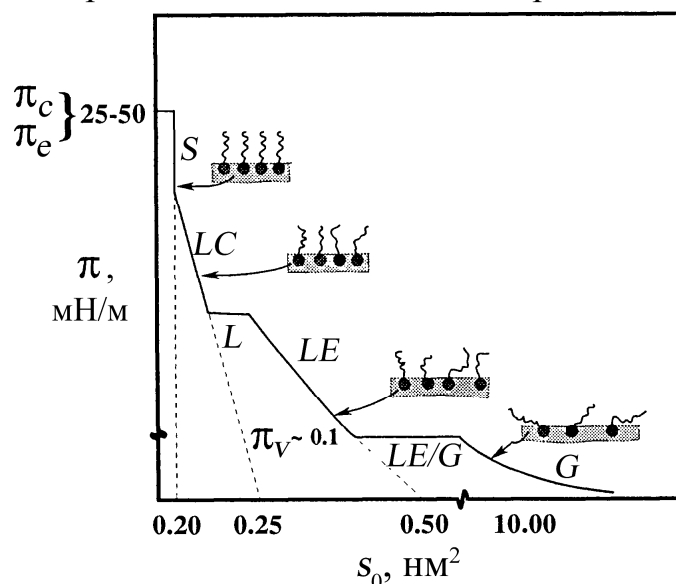


Рис. 34. Зависимость давления разных типов поверхностных пленок в зависимости от площади, занимаемой 1 молекулой.

2. Жидкорастянутые пленки (LE-пленки 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 части ПАВ. Такое состояние поверхности не имеет аналога в объемных фазах. 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 углеводородной цепи и вещества с разветвленными цепями.

3. Жидкие пленки (LC-пленки или L_1 -пленки). Они характеризуются малой сжимаемостью, наличием конденсированного состояния – участков «частокола» Ленгмюра и образуются из LE-пленок при высоких значениях двухмерного давления. Их толщина равна длине углеводородной цепи молекулы ПАВ. На изотерме двухмерного давления таких пленок наблюдается резкий подъем.

Между жидким и жидкорастянутым состояниями может существовать переходная область сравнительно высокой сжимаемости, которая отвечает так называемым промежуточным пленкам, природа которых не вполне ясна.

4. Твердые пленки (S-пленки). Их сжимаемость еще ниже, чем у LC-пленок, и почти вся поверхность заполнена молекулами ПАВ в виде частокола Ленгмюра. Наиболее важные различия твердых пленок от жидких обнаруживаются при сопоставлении их реологических свойств. В жидких пленках наблюдается их течение уже при малых напряжениях сдвига, а скорость сдвига линейно связана с напряжением. В противоположность, для твердых пленок характерна упругая деформация, они не текут, а при некотором значении напряжения разрушаются.

Поверхностные пленки (монослои) нерастворимых веществ являются очень интересными и интенсивно исследуемыми объектами коллоидной химии. Например, пленки Ленгмюра – Блоджетт (перенесенные на твердую подложку монослои, а также полислои ПАВ, а в последнее время не только ПАВ, но и наночастиц) открывают широкий спектр возможностей создания оптических и электронных устройств нового поколения. Рекомендуем прочесть дополнительную литературу по этим интересным объектам.

Следующий вопрос, который предлагается для Вашего рассмотрения, – это *электрические свойства дисперсных систем.*

Какой из факторов наряду с сольватной оболочкой играет важнейшую роль в обеспечении агрегативной устойчивости дисперсных систем?

Таким фактором является возникновение вокруг частиц дисперсной фазы ДЭС. Наличие заряда препятствует агрегации (слипанию) коллоидных частиц, т. е. резко *повышает устойчивость* дисперсных систем.

Какими показателями могут быть охарактеризованы электрические свойства дисперсных систем?

Электрические свойства дисперсных систем характеризуются тремя показателями – *зарядом, потенциалом и подвижностью.*

Напомним, что подвижность в электрическом поле (*электрофоретическая подвижность*) – это скорость движения частиц в поле с единичной напряженностью:

$$U_{\dot{\gamma}\dot{\alpha}} = \frac{v}{E}, \quad [U_{\dot{\gamma}\dot{\alpha}}] = \frac{\dot{\gamma}^2}{\hat{A} \cdot \hat{n}}.$$

Напряженность электрического поля в той или иной точке – это сила, действующая на единичный положительный заряд:

$$E = \frac{F}{q}, \quad [E] = \frac{\dot{I}}{\hat{E}\ddot{e}} = \frac{\dot{I} \cdot \dot{\gamma}}{\hat{E}\ddot{e} \cdot \dot{\gamma}} = \frac{\ddot{A}\ddot{e}}{\hat{E}\ddot{e} \cdot \dot{\gamma}} = \frac{\hat{A}}{\dot{\gamma}}.$$

Для сферических частиц подвижность можно определить как:

$$U_{\dot{\gamma}\dot{\alpha}} = \frac{z_i e}{6\pi r_i \eta},$$

где z_i – заряд частиц; r_i – размер частиц.

Подвижность определяют, измерив скорость движения частиц, по следующей формуле:

$$v = \frac{s}{t}, \quad E = \frac{U}{l},$$

где U – разность потенциалов между точками на расстоянии l .

В то время как напряженность является силовой характеристикой поля, потенциал служит энергетической характеристикой.

Пусть поле создано неким зарядом Q . Потенциал поля в некоторой точке – это работа по перемещению единичного положительного заряда из бесконечности в данную точку поля:

$$\Psi = \frac{W^\infty}{q}.$$

Если $Q > 0$, то при приближении заряда $q = +1$ из бесконечности в некоторую точку поля работа совершается *против системы*, т. е. $\Psi > 0$. Напротив, если $Q < 0$, то при указанном перемещении работа совершается самой системой, откуда $\Psi < 0$. Следовательно, *знак потенциала совпадает со знаком полеобразующего заряда*. Потенциал поля точечного заряда равен:

$$\Psi = \frac{kQ}{\varepsilon r},$$

где k – коэффициент пропорциональности в законе Кулона; Q – заряд; ε – диэлектрическая проницаемость среды; r – расстояние до точечного заряда.

А если частица, создающая поле, является не бесконечно малой точкой, а равномерно заряженной сферой? Внутри сферы все точки имеют один и тот же потенциал, равный потенциалу на поверхности

сферы. Вне сферы создаваемый ею потенциал убывает с ростом расстояния от центра сферы. Следовательно, для сферы формула приобретает вид:

$$\psi = \frac{kQ}{\epsilon r_0} \text{ при } r_0 \geq r \quad \text{и} \quad \psi = \frac{kQ}{\epsilon r_1}, \text{ если } r_0 \leq r,$$

где r_0 – постоянная величина, радиус сферы, который наряду с зарядом Q определяет потенциал во всех точках внутри сферы.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Поясните два возможных механизма формирования пленок на поверхности жидкости.
2. Для чего применяется прибор Ленгмюра? Опишите принцип его действия.
3. Как определить агрегатное состояние пленки из анализа изотермы ее поверхностного давления.
4. Приведите выражение Фольмера для поверхностного давления.
5. Что такое давление коллапса?
6. Как определить площадь поперечного сечения молекул ПАВ, образующих поверхностную пленку?
7. Приведите алгоритм определения молекулярной массы белков по изотерме поверхностного давления их пленок.
8. Охарактеризуйте возможные состояния поверхностных пленок, используя классификацию А. Адамсона.
9. Что такое электрический заряд, потенциал электрического поля и подвижность частицы в электрическом поле?
10. Как определить электрический потенциал сферического тела?

13. СОВРЕМЕННАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ МИЦЕЛЛЫ. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Впервые представление об образовании двойного электрического слоя было высказано Т. Квинке (1859 г.) и развито в работах Г. Гельмгольца (1879 г.), который предложил первую модель двойного электрического слоя. Основы современной теории двойного электрического слоя были разработаны О. Штерном. Модификацию его теории для улучшения согласия по емкости ДЭС проводили Дж. Филпот, Л. Фрумкин, Дж. Биккерман, Д. Трэхем. Уточнения касались учета различных свойств катионов и анионов, объема ионов, степени их гидратации в адсорбционном слое.

????????????

Надеемся, что Вы уже хорошо знакомы с теориями строения двойного электрического слоя и можете охарактеризовать их прогрессивные стороны и недостатки! Какой из теорий мы пользуемся в настоящее время? Вспомните строение мицелл гидрофобных золь и поясните его с позиции этой теории.

Современная модель строения мицеллы учитывает тот факт, что противоионы располагаются в два слоя (Рис. 35) – плотный и диффузный, и что поверхностью скольжения частицы в растворе является граница между этими слоями. В связи с этим рассматривается три заряженные сферы. Первая – поверхность ядра с параметрами Q и $r_{\text{я}}$. Вторая – поверхность коллоидной частицы с радиусом $r_{\text{к}}$ и зарядом $-Q + x$ (x – общий заряд тех противоионов, которые остаются в диффузном слое). Третья – это условная поверхность, к которой можно «привязать» заряд диффузной части противоионов ($-x$). Для оценки эффективного радиуса этой поверхности (точнее, величины $d = r_{\text{м}} - r_{\text{к}}$) вполне применима теория Дебая – Хюккеля, согласно которой d можно найти по уравнению:

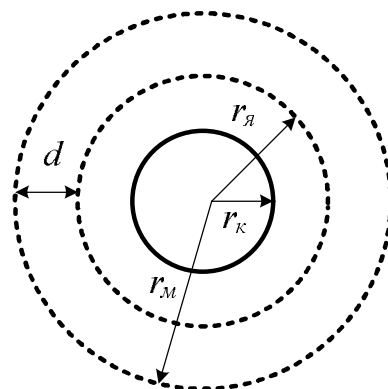


Рис. 35. Модель строения мицеллы.

$$d = \sqrt{\frac{\varepsilon k_A}{8\pi N_A \varepsilon e^r}} \cdot \sqrt{\frac{T}{I}}.$$

Отсюда следует, что эффективная толщина диффузного слоя противоионов, а значит и эффективный радиус мицеллы зависят от ионной силы раствора (I) и от температуры (T): размеры d и $r_m = r_k + d$ увеличиваются при нагревании и снижении ионной силы. Например, если $T = 300$ К и $I = 0,1$ моль/дм³, то $d \approx 10^{-9}$ м = 1 нм; если при той же температуре $I = 0,01$ моль/дм³, то $d \approx 3,1$ нм

Итак, учитывая заряды трех сферы, рассчитаем результирующий потенциал на поверхности каждой из них.

Потенциал на поверхности ядра; теперь мы его обозначим как **φ-потенциал (фи-потенциал)**:

$$\Psi_{\tilde{y}}^0 = \frac{k}{\varepsilon} \left(\frac{Q}{r_{\tilde{y}}} - \frac{Q-x}{r_{\hat{e}}} - \frac{x}{r_{\hat{i}}} \right) \equiv \varphi.$$

Потенциал на поверхности коллоидной частицы; теперь именно он обозначается как **ζ-потенциал (дзета-потенциал)**:

$$\Psi_{\hat{e}}^0 = \frac{k}{\varepsilon} \left(\frac{Q}{r_{\hat{e}}} - \frac{Q-x}{r_{\hat{e}}} - \frac{x}{r_{\hat{i}}} \right) \equiv \zeta.$$

Очевидно, что $\zeta < \varphi$.

Наконец, потенциал на поверхности радиуса r_m равен нулю – мицелла в целом электронейтральна:

$$\Psi_{\hat{i}}^0 = \frac{k}{\varepsilon} \left(\frac{Q}{r_{\hat{i}}} - \frac{Q-x}{r_{\hat{i}}} - \frac{x}{r_{\hat{i}}} \right) = 0.$$

Преобразуем выражение для дзета-потенциала:

$$\zeta = \alpha \cdot \frac{k \cdot x}{\varepsilon \cdot r_{\hat{e}}}, \text{ где } \alpha = \frac{r_{\hat{i}} - r_{\hat{e}}}{r_{\hat{i}}}, \quad x = Q - q_{\text{пл}},$$

где $q_{\text{пл}}$ – заряд противоионов в плотном слое.

В системе SI $k = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$, где $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

С учетом этого $\zeta = \frac{1,5}{\varepsilon\varepsilon_0} \eta U$;

$$[\zeta] = \frac{[\eta] \cdot [U]}{[\varepsilon_0]} = \frac{\tilde{\Gamma} \cdot \hat{\alpha} \cdot \tilde{n} \cdot \hat{i}^2 \cdot \hat{A}^{-1} \cdot \tilde{n}^{-1}}{\hat{O} \cdot \hat{i}^{-1}} = \frac{\tilde{\Gamma} \cdot \hat{\alpha} \cdot \hat{i}^3}{\hat{A} \cdot \hat{O}} = \frac{\hat{I} \cdot \hat{i}^3 \cdot \hat{A}}{\hat{i}^2 \cdot \hat{A} \cdot \hat{E} \cdot \hat{e}} = \frac{\hat{I} \cdot \hat{i}}{\hat{E} \cdot \hat{e}} = \frac{\hat{A} \cdot \hat{e}}{\hat{E} \cdot \hat{e}} = \hat{A}.$$

В рамках современной теории строения ДЭС получили объяснение электрокинетические и электрокапиллярные явления, а также проблемы строения и устойчивости коллоидных частиц лиофобных золь. При

относительном движении жидкой и твердой фаз их плоскость скольжения лежит на некотором расстоянии от твердой фазы. Слой жидкой фазы толщиной в 2–3 молекулы при движении фаз остается неподвижным вместе с твердой фазой. Иными словами, непосредственно у поверхности коллоидной частицы образуется так называемый адсорбционный слой, который включает не только потенциалопределяющие ионы (ПОИ), но и часть противоионов, которые в обычных условиях считаются неподвижными и при движении твердой фазы перемещаются вместе с ней. Неподвижный адсорбционный слой содержит далеко не все ионы, а лишь определенную их часть, которая не в состоянии целиком компенсировать заряд твердой поверхности, а способна лишь понизить его. Иными словами, в адсорбционном неподвижном слое в результате взаимодействия положительных и отрицательных зарядов остается не нейтрализованным некоторый потенциал, который является частью общего потенциала поверхности твердой фазы.

Какие факторы влияют на ДЭС?

При постоянном размере частиц два фактора влияют на заряд частицы x . Это количество адсорбированных ПОИ (от чего зависит Q) и распределение противоионов между плотным и диффузным слоями (чем больше доля «диффузных» противоионов, тем меньше $q_{пл}$). В свою очередь, оба эти фактора зависят от температуры, ионной силы и ряда других условий.

Помимо этого температура и ионная сила также влияют, как уже упоминалось, и на эффективную толщину диффузного слоя d . С увеличением d ζ -потенциал возрастает: при $d \rightarrow \infty$, $\alpha \rightarrow 1$ и $\zeta \rightarrow \frac{kx}{\epsilon r}$.

Температура. Повышение температуры приводит к расширению диффузного слоя даже при прежнем содержании в нем противоионов. Но, кроме того, приобретая высокую тепловую энергию, часть противоионов переходит из плотного слоя в диффузный, поэтому увеличивается и заряд частицы x (из-за снижения $q_{пл}$). Оба эти фактора вызывают возрастание ζ -потенциала. Однако при большой температуре начинает сказываться десорбция ПОИ, означающая снижение заряда Q , а значит и ζ -потенциала.

Разбавление системы. При увеличении объема дисперсной системы за счет добавления чистого растворителя (например, воды) снижается ионная сила раствора. (Подумайте, к каким эффектам это может приводить.)

Добавление электролитов. В случае индифферентных ионов (Какие ионы относят к индифферентным?) повышается ионная сила, что оказывает двойное действие: уменьшается толщина диффузного слоя d и происходит сдвиг распределения противоионов между плотным и диффузными слоями в сторону плотного слоя (уменьшение заряда коллоидной частицы x). И то, и другое приводит к снижению ζ -потенциала. Если это снижение сильное, дисперсные частицы начнут коагулировать. Но в случае введения многозарядных ионов возможен и такой эффект, как **перезарядка** частиц, т. е. изменение знака заряда и потенциала частиц. 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 (Al^{3+} , Th^{4+} и др.), 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 ПОИ. Это и означает изменение знака заряда и потенциала. По существу такие ионы сами становятся потенциалопределяющими вместо прежних ПОИ. (Что произойдет при дальнейшем повышении концентрации многозарядных ионов?)

Итак, мы рассмотрели современную модель строения мицеллы. Исторически в ходе изучения ДЭС было предложено несколько его моделей. Согласно простейшей модели Гельмгольца – Перрена, ДЭС состоит из двух плоских слоев зарядов, расположенных на молекулярном расстоянии один от другого и взаимодействующих между собой только за счет электростатических сил. Такая структура подобна плоскому конденсатору, и падение потенциала между слоями происходит линейно.

Модель Гуи – Чепмена предполагает диффузное расположение противоионов. (Сформулируйте, под действием каких сил находятся эти противоионы.) Эта теория вводит понятие диффузного слоя, но ионы рассматривает как точечные заряды, не имеющие собственных размеров. Теория не учитывает специфическую адсорбцию противоионов, не объясняет явление перезарядки и т. д. (Вспомните, какие представления ввел О. Штерн в теорию ДЭС и есть ли недостатки в его теории.)

Вы уже знаете, что благодаря существованию ДЭС частицы дисперсной фазы приобретают определенные свойства. Первое из

них, как уже упоминалось выше, заключается в повышении устойчивости дисперсных систем. Дайте характеристику второй группе свойств, которые связаны с электрокинетическими явлениями.

Наиболее важное электрокинетическое явление, которое типично для дисперсных систем – это электрофорез, т. е. перемещение коллоидных частиц во внешнем электрическом поле. (Вспомните: а как называется перемещение дисперсионной среды относительно дисперсной фазы во внешнем электрическом поле?)

Электрофорез и электроосмос – это электрокинетические явления I рода. К электрокинетическим явлениям II рода относятся **потенциал протекания** и **потенциал седиментации**, которые заключаются в возникновении разности потенциалов при перемещении частиц дисперсной фазы или дисперсионной среды (рис. 36).

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

$$\zeta = \frac{k\pi\eta v}{\varepsilon E},$$

где k – коэффициент, зависящий от формы частиц (для сфер $k = 6$, для цилиндров $k = 4$); v – линейная скорость перемещения частиц (или границы золя); ε – относительная диэлектрическая проницаемость; E – напряженность электрического поля.

Линейная скорость v изменяется пропорционально напряженности поля E , поэтому не может служить характеристикой частиц. В связи с этим введено понятие **электрофоретической подвижности**:

$$U_{\text{эф}} = \frac{v}{E}; \quad [U_{\text{эф}}] = \frac{\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}}{\text{В} \cdot \text{м}} = \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}.$$

Величина $U_{\text{эф}}$ не зависит от приложенного напряжения.

В системе SI значение ζ -потенциала вычисляется по формуле:

$$\zeta = \frac{\eta v}{\varepsilon \varepsilon_0 E}.$$

Электрофоретическая подвижность различных частиц имеет величины порядка: для золь $U_{\text{эф}} = (0,4 \div 0,8) \cdot 10^{-8} \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$, для эритроцитов животных $U_{\text{эф}} = (1,0 \div 1,7) \cdot 10^{-8} \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$. Экспериментально найденные значения электрофоретических подвижностей часто оказываются меньше расчетных. Здесь следует иметь в виду, что как единое целое

перемещается не мицелла, а коллоидная частица. Поэтому на подвижность влияют два явления: **релаксационный эффект** и **электрофоретическое торможение**. Первый из этих эффектов вызывается нарушением симметрии диффузного слоя ионов вокруг частиц. Второй эффект обусловлен добавочным трением электрической природы при движении частиц и противоионов в противоположные стороны. Описанная ситуация подобна той, когда лодка перемещается не в стоячей воде, а против течения воды.

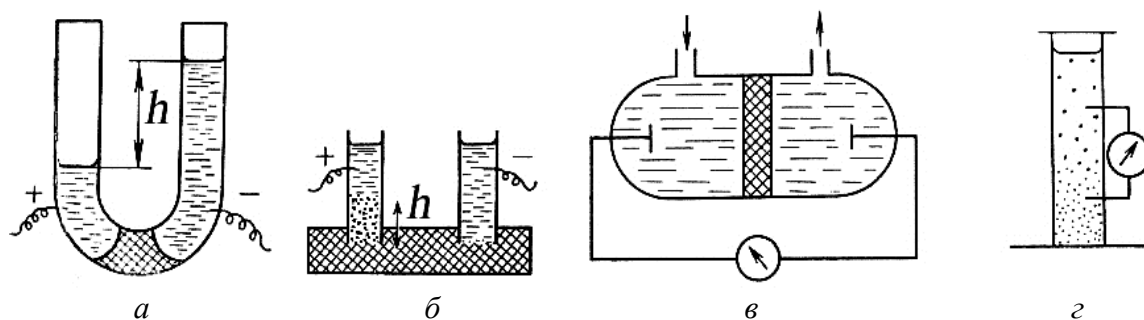


Рис. 36. Электрокинетические явления: электроосмос (а), электрофорез (б), потенциал протекания (в), потенциал седиментации (г).

Методы электрофореза имеют большое теоретическое и практическое значение. Величина ζ -потенциала позволяет судить об устойчивости коллоидного раствора, поскольку изменение устойчивости, как правило, происходит симбатно с изменением электрокинетического потенциала. В настоящее время электрофорез является мощным средством для изучения фракционного состава сложных биологических систем – природных белков (**метод Тизелиуса**), а также используется для получения характеристики таких природных объектов, как ферменты, вирусы, бактерии, форменные элементы крови и др. С помощью электрофореза можно выделять из суспензий взвешенные частицы, а также производить покрытие твердых частиц или поверхностей слоем других веществ. Электрофорез применяют для очистки различных фармацевтических препаратов. В Фармакопеях (сборниках стандартов и положений, регламентирующих требования к качеству лекарственных средств) предусмотрено установление степени чистоты по электрофоретической однородности ряда антибиотиков, витаминов и других препаратов.

Вопросы и задания для самоконтроля знаний

1. Какие теории строения двойного электрического слоя Вы знаете? Составьте таблицу, в которой укажите достоинства и недостатки каждой из теорий.

2. Какие основные характеристики используются для оценки электрических свойств дисперсных систем?
3. Чему равен потенциал поля, образованного точечным зарядом и сферой?
4. Опишите современную модель строения мицеллы.
5. Что называют поверхностным и электрокинетическим потенциалами? В чем их различия?
6. Какие факторы влияют на ДЭС и значения потенциалов?
7. Возможно ли изменение знака заряда коллоидной частицы без изменения ϕ_0 -потенциала?
8. Почему экспериментально найденные и теоретически рассчитанные значения электрофоретической подвижности не совпадают?
9. Где применяют методы электрофореза?
10. Объясните механизм электроосмоса, основываясь на Вашем знании строения мицелл частиц золей.
11. Где применяют метод электроосмоса?

14. УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Характерное отличие коллоидных систем от истинных растворов заключается в том, что степень дисперсности коллоидных частиц является величиной непостоянной. Укрупнение частиц постепенно приводит к тому, что они становятся слишком крупными и утрачивают те физические и химические особенности, которые присущи именно дисперсным частицам. Поэтому проблема устойчивости дисперсных систем является центральной в коллоидной химии. От ее решения зависят «Жизнь и смерть» дисперсных систем.

Б. Д. Сумм

Вы уже, наверное, усвоили, что в дисперсных системах удельная поверхность дисперсной фазы очень велика. Одно из наиболее важных следствий большой поверхности дисперсной фазы заключается в том, что лиофобные дисперсные системы обладают избыточной поверхностной энергией, а следовательно, – термодинамически неустойчивы. Поэтому в дисперсных системах протекают различные самопроизвольные процессы, которые ведут к уменьшению избытка энергии. Наиболее общими являются процессы уменьшения удельной поверхности за счет укрупнения частиц. В итоге такие процессы приводят к разрушению системы. (Подумайте, какой еще процесс может привести к уменьшению поверхностной энергии?) Таким образом, ключевое свойство, которое характеризует само существование дисперсных систем – это их устойчивость, или, наоборот, неустойчивость.

Н. П. Песковым в 1920 г. было предложено различать кинетическую и агрегативную устойчивости. В первом случае рассматривается выделение диспергированной фазы под действием силы тяжести в зависимости от степени дисперсности, а сама степень дисперсности полагается величиной, постоянной для данной системы. Во втором – рассматриваются условия постоянства или непостоянства самой степени дисперсности частиц.

Изменился ли подход к проблеме устойчивости дисперсных систем на современном этапе развития коллоидной химии?

Под устойчивостью лиофобных дисперсных систем понимается их способность препятствовать протеканию процессов, ведущих к изменению их дисперсности, характера распределения частиц по размерам, а также в объеме дисперсионной среды. Б. Д. Сумм предлагает различать 4 вида неустойчивости коллоидных систем.

1) Термодинамическая (агрегативная) неустойчивость проявляется в постепенном увеличении размеров дисперсных частиц или образования агрегатов из слипшихся частиц. (Какие факторы агрегативной устойчивости Вам известны?)

Эволюцию агрегативно неустойчивой дисперсной системы количественно характеризуют зависимостью размера частиц и их распределения по размерам от времени, а также временной зависимостью концентрации частиц. (Поясните, к чему в последнем случае ведет укрупнение частиц при неизменной общей массе дисперсной фазы.)

Избыточная поверхностная энергия A^s дисперсной системы описывается уравнением:

$$A^s = \frac{K\sigma m_d}{\rho_d} \cdot \frac{1}{d},$$

где K – коэффициент формы; σ – удельная поверхностная энергия; ρ_d – плотность вещества дисперсной фазы; m_d – масса дисперсной фазы.

Это уравнение (Поясните, на каком основании его можно так записать.) показывает, что возможны два разных процесса уменьшения поверхностной энергии дисперсной системы:

➤ Укрупнение дисперсных частиц, приводящее к увеличению их размера ($\sigma = \text{const}$). Этот процесс называют **коалесценцией** (слиянием). Он характерен для систем с жидкими или газообразными частицами.

➤ Уменьшение удельной поверхностной энергии (поверхностного натяжения, $d = \text{const}$). Соответствующий процесс называется **коагуляцией**. Он заключается в образовании агрегатов из многих дисперсных частиц, разделенных тонкими прослойками дисперсионной среды. Коагуляция характерна для систем с твердыми частицами.

2) Седиментационная неустойчивость. Вызывается различием плотностей веществ дисперсной фазы и дисперсионной среды (ρ_0). Это различие приводит к постепенному оседанию (седиментации) более крупных частиц (если $\rho_d > \rho_0$) или их всплыванию (если $\rho_d < \rho_0$).

Размер дисперсных частиц влияет на агрегативную и седиментационную устойчивости противоположным образом. Чем выше степень дисперсности (меньше размер частиц), тем сильнее проявляется их агрегативная неустойчивость, однако растет их устойчивость по отношению к седиментации.

3) Фазовая неустойчивость. Имеется в виду изменение структуры частиц при сохранении их размеров. Например, при синтезе коллоидных растворов металлов, оксидов и гидроксидов дисперсные частицы обычно

аморфны, а со временем внутри частиц может происходить энергетически выгодный процесс кристаллизации.

4) Поверхностная неустойчивость. Ее причины различны. Например, ПАВ с большой молекулярной массой (белки) медленно диффундируют из объема дисперсионной среды на поверхность частиц и со временем образуют адсорбционный слой. Другой возможный механизм – растворение вещества дисперсных частиц в дисперсионной среде. Оно обуславливает несколько процессов:

➤ изменение химического состава раствора вблизи поверхности частиц и изменение строения ДЭС;

➤ изменение микрорельефа твердой поверхности и, как следствие, изменение краевых углов смачивания.

Анализ причин и форм неустойчивости дисперсных систем приводит к следующему принципиальному заключению: *неравновесность вызывает эволюцию дисперсных систем*. Таким образом, характеристики дисперсных систем могут существенно изменяться во времени.

Основная проблема теории устойчивости дисперсных систем заключается в определении конкретных причин и механизма объединения отдельных дисперсных частиц в более крупные агрегаты и в выяснении факторов, которые препятствуют их агрегированию.

Теорию устойчивости гидрофобных зольей детально разработали Б. Дерягин и Л. Ландау и независимо Э. Фервей и Т. Овербек (**теория ДЛФО**). (Вспомните, какие две силы в соответствии с основным упрощающим положением в теории ДЛФО действуют на твердые дисперсные частицы.) В зависимости от соотношения этих сил возможны два варианта поведения коллоидного раствора:

1) Если преобладает сила притяжения ($|f_d| > |f_e|$), то дисперсные частицы сближаются, между ними возникает контакт, и они объединяются в более крупный агрегат (коллоидный «димер»). Таким образом, в этом случае элементарный акт процесса коагуляции может состояться.

2) Если преобладает электростатическое отталкивание ($|f_d| < |f_e|$), то частицы могут не вступать в непосредственное соприкосновение, и коагуляция золь не происходит.

Таким образом, в качестве основного фактора термодинамической устойчивости дисперсной системы в теории ДЛФО принимают электростатическое (кулоновское) отталкивание дисперсных частиц.

Для расчета условий коагуляции вводятся дополнительные концепции:

1) Частицы имеют призматическую форму и разделены плоскопараллельным зазором шириной h (Рис. 37).

2) Частицы перемещаются только в направлении, перпендикулярном зазору. Броуновское движение исключается.

Для расчета условий сопоставляются не силы притяжения, а соответствующие им энергии взаимодействия (U_d , U_e).

$$U_d = -\frac{A_{12}^*}{12\pi h^2},$$

где A_{12}^* – сложная константа Гамакера; знак «–» указывает на взаимное притяжение.

Энергия электростатического взаимодействия (U_e) создается вследствие перекрывания диффузных слоев противоионов в тонкой пленке раствора электролита в зазоре между частицами.

U_e , которая зависит от толщины пленки, создает в пленке дополнительное давление – *расклинивающее давление* (Π). Π – это термодинамический параметр тонкой жидкой пленки в пространстве между частицами:

$$\Pi = \frac{-dW_f}{dh},$$

где W_f – это работа, которую нужно затратить для увеличения поверхности тонкой пленки на единицу площади при постоянной температуре.

$$W_f = 2\sigma + \Delta W_f,$$

где ΔW_f – это дополнительная энергия пленки, которую нужно затратить для сближения поверхностных слоев $ABB'A'$ и $CDD'C'$. (Поясните коэффициент 2 в приведенном выражении.)

По физическому смыслу величину W_f можно рассматривать как энергетическое определение поверхностного натяжения тонкой пленки.

Физический смысл величины Π – это избыточное давление в тонкой пленке по сравнению с гидростатическим давлением в большом объеме жидкости.

$$\Pi(h) = p_f - p_0,$$

где p_f – давление в тонкой пленке.

Положительное расклинивающее давление препятствует утоньшению пленки!

Возникновение Π связано с поверхностными силами разной природы (электрическими, магнитными, молекулярными). Для коллоидной химии особенно важны первые и последние.

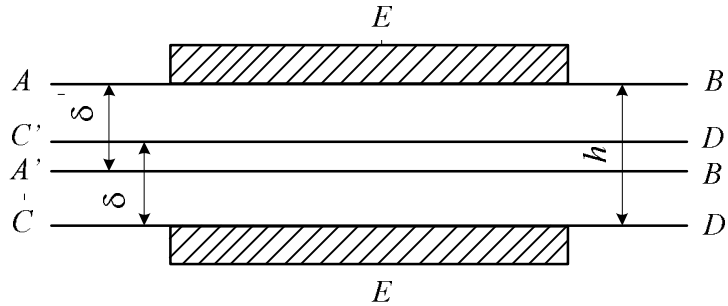


Рис. 37. Возникновение расклинивающего давления в плоской тонкой пенной пленке с перекрыванием поверхностных слоев ($h < 2\delta$).

При толщине жидкой пленки 1 мкм Π может достигать 400 Па, а 0,04 мкм – $1,88 \cdot 10^4$ Па.

$$U_e = \frac{64C_0RT}{\kappa} \left[th \frac{2e\phi_0}{4RT} \right]^2 \exp(-\kappa h),$$

где $1/\kappa = \delta$ – толщина ионной атмосферы.

Необязательно запоминать формулы! Главное уяснить, что U_e и U_d имеют разные знаки и по-разному зависят от толщины разделяющей пленки h .

Как видно из Рис. 38, U_e изменяется по экспоненциальному закону (пропорциональна $e^{-\kappa h}$), U_d – по степенному (пропорциональна $1/h^2$). Поэтому на малых расстояниях будет преобладать притяжение (при $h \rightarrow 0$ $U_d \rightarrow \infty$). На больших расстояниях также преобладает притяжение, так как степенная функция убывает медленнее, чем экспонента. На средних расстояниях возможен локальный (дальний) максимум U_M . Он соответствует энергетическому (потенциальному) барьеру, который препятствует сближению частиц и их коагуляции.

Анализ уравнения и графика позволяет выделить три случая поведения дисперсной системы в зависимости от соотношения высоты энергетического барьера U_M , глубины потенциальной ямы U_N на больших расстояниях, и на малых расстояниях энергии тепловых колебаний $k_B T$. (Проведите этот анализ!)

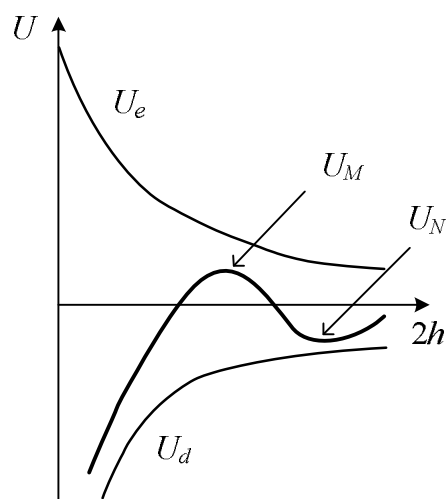


Рис. 38. Изменение энергии (U) тонкой пленки электролита в зависимости от ее толщины (h).

Как отмечалось ранее, изучение устойчивости дисперсных систем – это одна из самых важных и сложных проблем коллоидной химии. Выше были рассмотрены факторы, обеспечивающие стабильность во времени основных параметров дисперсных систем – дисперсности и равновесного распределения дисперсной фазы в дисперсионной среде. Приведите примеры, в которых стабилизация дисперсных систем – нежелательное явление.

Зачастую образование коллоидных систем – нежелательное явление, с которым приходится бороться. Так, при проведении многих технологических процессов имеет место пенообразование, которого стремятся избежать, например, в процессе очистки воды, при производстве лекарственных препаратов и т. п. Пенообразование чаще всего является результатом присутствия в системе примесей различных ПАВ; следовательно, образуется лиофильная коллоидная система, которая трудно поддается разрушению. *(Вспомните, что понимают под терминами лиофильные и лиофобные системы. Приведите критерий лиофильности, который предложили Ребиндер и Щукин).* Широко распространено также явление нежелательного образования устойчивых дисперсных систем типа ТЖ. Самопроизвольное диспергирование глин в воде является примером образования стабильного лиофильного коллоида. Леофобная высокодисперсная суспензия гидроксида железа, которая подлежит коагуляции, формируется при электроочистке воды. Процессы коагуляции широко используются в современной медицине для остановки кровотечения, удаления опухолей, соединения тканей.

Укажите примеры воздействий на дисперсные системы, которые могут снизить их агрегативную и седиментационную устойчивости, а также вызвать протекание структурных и химических превращений с участием веществ, образующих дисперсную фазу и дисперсионную среду.

Среди таких воздействий можно выделить:

➤ **изменение состава дисперсной системы** (разбавление, концентрирование, введение электролитов и иных веществ).

➤ **механическое воздействие** (интенсивное встряхивание, растирание, перемешивание, ультразвуковое воздействие, центрифугирование, действие магнитного поля и др.).

➤ **термическое воздействие** (нагревание или охлаждение).

➤ **действие излучений** (рентгеновское, видимое, ультрафиолетовое, радиочастотное).

Указанные воздействия обычно одновременно нивелируют несколько факторов устойчивости дисперсных систем. (*Подумайте, на какой фактор устойчивости будет в наибольшей степени влиять каждое из воздействий в случае: а) мыльной пены, б) геля желатина, в) крови человека, г) золя оксигидроксида железа.*)

Наибольший теоретический и практический интерес представляет коагуляция гидрофобных зольей электролитами. Какие процессы лежат в основе электролитной коагуляции?

Как Вы помните, для большинства гидрофобных зольей основной фактор, обеспечивающий их стабильность (наряду с гидратной оболочкой), – это наличие одноименного заряда у частиц дисперсной фазы. Введение электролитов в гидрозоли может приводить к уменьшению или полной нейтрализации заряда коллоидных частиц, что ослабляет их электростатическое отталкивание, способствует сближению и агрегации. Однако механизм электролитной коагуляции может быть различен. Было обнаружено, что электролиты существенно различаются по способности вызывать коагуляцию зольей. По механизму изменения заряда коллоидных частиц электролиты делятся на **индифферентные** и **неиндифферентные**.

Индифферентные (от лат. *indifferens* – безразличный) электролиты не способны прочно адсорбироваться на поверхности агрегата. Они вызывают **концентрационную коагуляцию**. Такая ситуация обычно реализуется, когда коллоидная частица имеет значительный заряд, а ионы, входящие в состав электролита, не являются идентичными с

ионами, образующими адсорбционные слои. В этом случае основное действие вводимого электролита заключается главным образом в увеличении ионной силы дисперсионной среды. Согласно теории Дебая – Хюккеля, это приводит к сжатию ионной атмосферы коллоидной частицы, что вызывает увеличение вероятности проникновения противоионов из диффузного слоя в адсорбционный. В результате данного процесса заряд коллоидной частицы, и, следовательно, ζ -потенциал уменьшается. *(Что произойдет при этом с термодинамическим потенциалом (ϕ -потенциалом)?)*

Электролиты называют неиндифферентными по отношению к данному гидрозолю, если они способны прочно адсорбироваться на поверхности агрегата либо за счет достройки кристаллической решетки (*Сформулируйте правило Панета – Фаянса!*), либо за счет замещения потенциалопределяющих ионов. Очевидно, что это приведет к изменению как ζ -, так и ϕ -потенциалов. Данный механизм реализуется лишь тогда, когда заряд коллоидной частицы невелик. При этом может происходить нейтрализация заряда коллоидной частицы, поэтому коагуляцию называют **нейтрализационной** или **адсорбционной**. *(В каких случаях введение неиндифферентного электролита может привести к повышению устойчивости золя?)*

Какие электролиты (индифферентные или неиндифферентные) в большей степени влияют на устойчивость гидрозолей?

Введение любого электролита приводит к увеличению ионной силы и, следовательно, к сжатию ДЭС. При небольших концентрациях индифферентного электролита его влияние обычно невелико. Иная ситуация типична для неиндифферентных электролитов – уже небольшое его количество способно вызвать существенное изменение строения ДЭС. Коагулирующее действие электролитов определяется прежде всего величиной заряда, электронной структурой и размером тех ионов, знак которых противоположен знаку заряда коллоидных частиц.

Какая величина используется для количественного описания способности электролита вызывать коагуляцию золя?

Минимальная концентрация электролита, которая вызывает начало процесса коагуляции, называется **порогом коагуляции** γ_k (моль/дм³). Она является постоянной величиной для данной пары золь – электролит при одинаковых внешних условиях (температура, давление и т. п.). Иногда

используют величину, обратную порогу коагуляции, – **коагулирующую способность** электролита V_K .

Из уравнения $U_e = \frac{64C_0RT}{\varepsilon} \left[th \frac{2e\varphi_0}{4RT} \right]^2 \exp(-\varepsilon h)$ можно выразить порог коагуляции C_K , т. е. концентрацию ионов, соответствующую исчезновению барьера ($U_M = 0$); дополнительное условие: $\frac{dU}{dh} = 0$.

$$C_{\hat{e}} = k_1 \frac{(\varepsilon\varepsilon_0)^2 (RT)^5 \left[th \frac{2e\varphi_0}{4RT} \right]^4}{(A_{12}^*)^2 z^6 e^6},$$

где $k_1 = 10^5$ – безразмерная константа.

В случае сильного заряда поверхности $th \frac{2e\varphi_0}{4RT} = 1$, поэтому C_K обратно пропорциональна заряду противоиона $(ze)^6$. Этот вывод дает теоретическое обоснование правила Шульце – Гарди. (*Сформулируйте его!*) При сильном заряде поверхности снижение энергетического барьера вызывает также сжатие диффузного слоя противоионов при введении электролитов в достаточно высокой концентрации. Напомним, что такой случай называют концентрационной коагуляцией.

Для слабо заряженной поверхности $th \frac{2e\varphi_0}{4RT} = \frac{2e\varphi_0}{4RT}$. Поэтому получаем другую связь между порогом коагуляции и зарядом противоиона (нейтрализационная коагуляция):

$$C_{\hat{e}} = k_2 \frac{(\varepsilon\varepsilon_0)^2 RT \varphi_0^4}{(A_{12}^*)^2 z^2 e^2},$$

где $k_2 = 800$.

Перечислите экспериментально полученные закономерности, описывающие процессы электролитной коагуляции (правила коагуляции).

1. Для протекания коагуляции с заметной скоростью необходимо достижение некоторой минимальной концентрации электролита – *порога коагуляции*.

2. Коагулирующим действием обладает тот из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц, причем

коагулирующее действие иона тем сильнее, чем больше его заряд (правило Шульце – Гарди). Правило Шульце – Гарди имеет приближенный характер и справедливо только для неорганических ионов.

3. В ряду органических ионов коагулирующее действие пропорционально их способности адсорбироваться.

4. Началу коагуляции соответствует снижение ζ -потенциала до критической величины ($\sim 0,03$ В).

5. В рядах неорганических ионов с одинаковыми зарядами коагулирующее действие возрастает с уменьшением гидратируемости ионов. Такие ряды, в которых ионы расположены в порядке убывания или возрастания коагулирующей способности, называют *лиотропными рядами*.

6. В осадках, получаемых при коагуляции зольных электролитами, всегда присутствуют ионы, вызвавшие коагуляцию. Например, при коагуляции хлоридом бария золя сульфида мышьяка, частицы которого имеют отрицательный заряд, в осадке содержится некоторое количество Ba^{2+} .

7. При коагуляции зольных смесями электролитов сравнительно редко наблюдается их независимое (аддитивное) действие; обычно имеет место взаимное усиление (*синергизм ионов*) либо ослабление коагулирующего действия (*антагонизм ионов*).

Проанализируйте кинетические закономерности коагуляции зольных в зависимости от концентрации электролита-коагулянта.

Процесс коагуляции зольных характеризуется определенной величиной скорости коагуляции, которую можно определить как изменение числа коллоидных частиц в единице объема за единицу времени. Скорость коагуляции зольных электролитами зависит как от концентрации самого зольного, так и от концентрации электролитов. Типичный вид коагуляционной кривой (зависимости отношения концентрации коллоидных частиц n к их начальной концентрации n_0 от времени t) и кривой зависимости скорости коагуляции V (количество «слипшихся» частиц за единицу времени) от концентрации электролита c показан на Рис. 39.

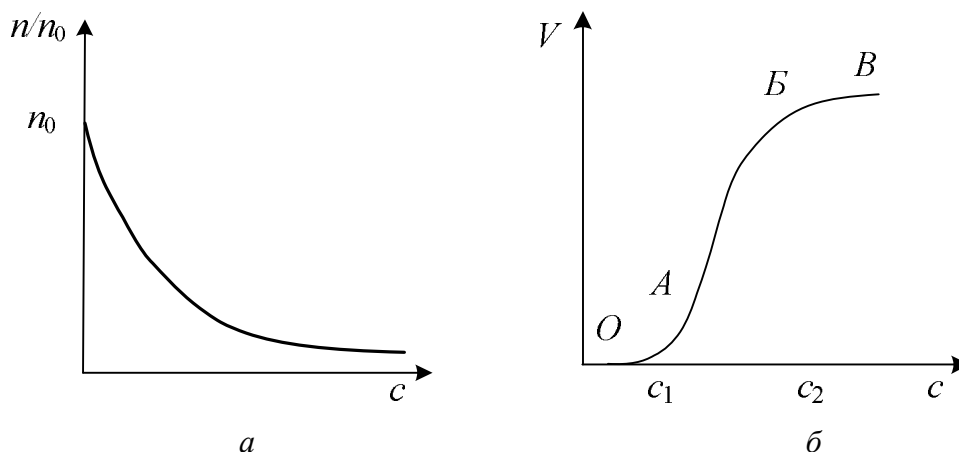


Рис. 39. Типичный вид коагуляционной кривой (а) и зависимости скорости коагуляции от концентрации электролита (б).

На кривой ОАБВ отрезок ОА отвечает периоду **скрытой коагуляции**, при которой золь сохраняет свою устойчивость. В точке А при концентрации электролита c_1 начинается **явная коагуляция**: на участке АВ скорость коагуляции резко возрастает с ростом концентрации электролита (**медленная коагуляция**). Очевидно, что скорость коагуляции возрастает благодаря снижению энергетического барьера ($E_{\text{акт}}$), препятствующего сближению частиц. Константа скорости коагуляции может быть выражена **уравнением Аррениуса**:

$$k_{\text{с}} = A e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}.$$

На участке БВ (**быстрая коагуляция**) скорость коагуляции остается постоянной; это связано с тем, что при концентрации электролита c_2 величина ζ -потенциала становится равной нулю (т. е. уже отсутствует энергетический барьер и практически каждое столкновение частиц приводит к их агрегации), скорость коагуляции при этом достигает максимального значения.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Объясните причины, которые вызывают неустойчивость дисперсных систем и их постепенную эволюцию.
2. Какие два процесса вызывают уменьшение свободной энергии дисперсных систем?
3. Какой фактор обуславливает седиментационную неустойчивость дисперсных систем?
4. В чем заключается основное отличие коагуляции от коалесценции?
5. Приведите основные положения теории устойчивости гидрофобных золь Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (ДЛФО).
6. Что такое расклинивающее давление? Каков его физический смысл?

7. Какие варианты поведения коллоидной системы возможны в зависимости от соотношения величины потенциального барьера, глубины потенциальных ям и кинетической энергии частиц дисперсной фазы?

8. Дайте определение коагуляции. Приведите ее количественные характеристики.

9. Проанализируйте два возможных механизма влияния электролитов на устойчивость гидрозолей.

10. Обоснуйте правило Шульце – Гарди, используя положения теории ДЛФО. Чем можно объяснить неполное соответствие теоретически рассчитанных порогов коагуляции с экспериментальными результатами?

11. Сформулируйте основные закономерности электролитной коагуляции (правила коагуляции).

12. В чем суть явления коллоидной защиты? Для чего оно применяется?

13. Укажите принцип, который определяет порядок расположения ионов в лиотропных рядах Гофмейстера. Дайте обоснование этому принципу.

14. Приведите пример взаимной коагуляции двух золь. Каков ее механизм?

15. Рассмотрите влияние концентрации электролита на скорость коагуляции.

16. Получите уравнение Гельмгольца – Смолуховского, описывающее зависимость скорости коагуляции от концентрации частиц дисперсной фазы.

Словарь основных определений физической химии, необходимых для изучения курса коллоидной химии

Давление гидростатическое – давление столба жидкости ($F_{\text{гидр}} = \rho gh$).

Давление равновесное – давление в системе, находящейся в состоянии термодинамического равновесия.

Закон термодинамики второй – Если в изолированной системе протекает самопроизвольный процесс, то энтропия системы возрастает: $dS > 0$. Второй закон термодинамики характеризует направление процессов. В общем случае критерием протекания самопроизвольного (необратимого) процесса является неравенство: $dS > \frac{\delta Q}{T}$. В состоянии равновесия $dS = \frac{\delta Q}{T}$.

Закон термодинамики первый – Энергия, переданная системе, расходуется на повышение ее внутренней энергии и на совершение системой работы: $\delta Q = dU + \delta A$. Первый закон термодинамики устанавливает постоянство (неуничтожимость) энергии при взаимных превращениях ее различных форм, однако не дает никаких указаний о направлении процессов, их возможности или невозможности.

Законы термодинамики – постулаты, которые были сформулированы на основе обобщения множества накопленных экспериментальных данных. На основе этих законов получены многочисленные следствия, которые лежат в основе строгого описания окружающего нас мира.

Ионная сила раствора (I) – величина, показывающая, как суммарное действие всех ионов в растворе изменяет коэффициент активности данной соли: $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i \cdot z_i^2$.

Кинетика – наука, изучающая скорость и механизмы химических реакций.

Материалы полупроводниковые – вещества, электропроводность которых при комнатной температуре имеет промежуточное значение между электропроводностью металлов (10^6 – $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и диэлектриков (10^{-8} – $10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Характерная особенность полупроводников – возрастание электропроводности с ростом температуры; при низких температурах электропроводность полупроводников мала; на нее влияют и другие внешние воздействия: свет, сильное электрическое поле, потоки быстрых частиц и т. д. Высокая чувствительность электрических и оптических свойств к внешним воздействиям и содержанию примесей и дефектов в кристаллах также характерна для полупроводников.

Механизм химической реакции – совокупность элементарных процессов, через которые проходит эта реакция.

Пар насыщенный – пар, который находится в равновесии с жидкостью.

Параметры интенсивные не зависят от массы и имеют одинаковые значения во всех точках системы (плотность, температура, мольный объем).

Параметры состояния системы – определенные измеряемые свойства системы (температура, объем, давление и т. д.), определяющие ее состояние.

Параметры экстенсивные зависят от массы или количества вещества, входящего в систему (общий объем, теплоемкость). Экстенсивные параметры, отнесенные к единице количества вещества (мольные) или единице массы (удельные), приобретают свойства интенсивных параметров.

Потенциал химический – понятие, используемое для описания термодинамического равновесия в многокомпонентных системах. Обычно химический потенциал компонента системы вычисляют как частную производную энергии Гиббса по числу частиц (или молей) этого компонента при постоянной температуре, давлении и массе других компонентов:
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \bar{G}_i$$
 В

равновесной гетерогенной системе химические потенциалы каждого из компонентов во всех фазах, составляющих систему, равны (условие фазового равновесия). Для любой химической реакции сумма произведений химического потенциала всех участвующих в реакции веществ на их стехиометрический коэффициент равна нулю (условие химического равновесия).

Процесс – ряд последовательных изменений состояния системы, т. е. изменение всех или некоторых ее параметров с течением времени.

Процесс изобарный – процесс, при котором давление в системе не изменяется.

Процесс изотермический – процесс, при котором температура системы не изменяется.

Процесс изохорный – процесс, при котором объем системы не изменяется.

Процесс квазистатический (равновесный) – процесс, при котором параметры системы меняются бесконечно медленно, а система последовательно проходит ряд состояний, бесконечно мало отличающихся от равновесного.

Процесс несамопроизвольный – процесс, для протекания которого требуется затратить энергию извне.

Процесс обратимый – процесс, который совершается таким образом, что после его окончания систему можно вернуть в исходное состояние, причем никаких изменений в окружающей среде не остается. Процессы, которые не удовлетворяют этому условию, называются **необратимыми**. При подразделении процессов на

обратимые и необратимые термодинамика учитывает, как система переходит из начального состояния в конечное. Таким образом, термодинамически необратимые процессы – такие, которые не могут быть обращены без того, чтобы в системе или в окружающей среде не остались какие-то изменения. Из этого определения следует, что после термодинамически необратимого процесса систему при определенных условиях можно вернуть в исходное состояние (т. е. осуществить химическую обратимость).

Процесс равновесный – процесс, проходящий через непрерывную последовательность состояний равновесия, т. е. состояний, при которых термодинамические параметры (T , p , V , ρ и др.) длительное время остаются постоянными. Любое другое изменение состояния будет неравновесным. Равновесный процесс должен протекать бесконечно медленно, поэтому он практически не реализуем (является абстракцией), хотя можно приблизиться к этому идеальному случаю сколь угодно близко. Равновесному процессу свойственны максимальная работа и двусторонность, т. е. обратимость.

Процесс самопроизвольный – процесс, в ходе которого система приближается к состоянию равновесия, из которого она самопроизвольно выйти не может. Для протекания самопроизвольного процесса не требуется затрачивать энергию извне.

Работа (A) – количественная характеристика переданной энергии. В данном случае энергия передается путем согласованного, упорядоченного, движения частиц. Работа, сделанная системой, считается положительной, а работа, сделанная над системой, – отрицательной.

Раствор – гомогенная термодинамически устойчивая система, состоящая из двух или большего числа компонентов, состав которой может меняться в пределах, допустимых растворимостью.

Раствор идеальный – раствор, компоненты которого не взаимодействуют между собой. Некоторые реальные растворы близких по свойствам веществ приближаются по характеристикам к идеальным растворам, так как в них силы взаимодействия между однородными и разнородными молекулами практически одинаковы.

Реакционная способность – способность вещества вступать в химическую реакцию.

Реакция химическая – это разновидность процесса, при котором наблюдается изменение химического состава системы

Свойства коллигативные – свойства растворов, которые не зависят от природы растворенного вещества, а определяются лишь концентрацией его кинетических единиц (молекул, атомов, ионов, коллоидных частиц). К коллигативным свойствам относят понижение точки замерзания и повышение точки

кипения растворов по сравнению с чистым растворителем, осмотическое давление растворов.

Система – совокупность материальных объектов, произвольно выделенная из окружающего мира для изучения и отделенная от окружающей среды реальной или воображаемой границей.

Система гетерогенная – система, состоящая из двух и более фаз.

Система гомогенная – система, состоящая из одной фазы.

Система закрытая – система, которая не может обмениваться с окружающей средой веществом (т. е. имеет постоянную массу), но может обмениваться энергией (в форме теплоты или работы). Пример закрытой системы – совокупность молекул растворенного вещества, а внешней средой может рассматриваться все остальное, начиная с растворителя (если он не участвует в реакции).

Система изолированная – система, которая не может обмениваться с окружающей средой ни веществом, ни энергией и имеет постоянный объем. Примеры: изолированный термостат, Вселенная в целом.

Система открытая – система, которая может обмениваться с окружающей средой и веществом, и энергией.

Состояние равновесное – состояние, при котором в системе не только все параметры постоянны, но и нет никаких стационарных потоков за счет действия каких-либо внешних источников, т. е. стационарность не обусловлена никакими внешними процессами.

Состояние системы – совокупность термодинамических параметров системы. Если хотя бы одна из величин меняется, то изменяется и состояние системы.

Состояние стационарное – состояние системы, которое не изменяется во времени.

Состояния агрегатные – состояния (фазы) одного и того же вещества (например, воды, железа, серы), переходы между которыми сопровождаются скачкообразным изменением ряда физических свойств (плотности, энтропии и др.). Обычно рассматривают газообразное, жидкое и твердое агрегатные состояния. Существование у вещества нескольких агрегатных состояний обусловлено различиями в тепловом движении его молекул (атомов, ионов) и в их взаимодействии.

Теплота (Q) – вторая (наряду с работой) форма передачи энергии. В случае теплоты энергия передается путем хаотического движения частиц тела. Теплота положительна, если она поступает в систему (эндотермический процесс), и отрицательна, если отводится из системы (экзотермический процесс).

Термодинамика изучает взаимные переходы энергии из одной формы в другую, энергетические эффекты, сопровождающие различные физические и химические процессы, состояние равновесия, а также возможность, направление и предел протекания самопроизвольных процессов.

Фаза – совокупность всех частей системы, имеющих одинаковый состав, химические, физические и термодинамические свойства и отделенных от других частей системы поверхностью раздела.

Химия физическая – наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их общие закономерности на основе принципов физики и с использованием физических экспериментальных методов. Важнейшая проблема современной физической химии – установление связи между строением вещества и его реакционной способностью.

Электролиты – это вещества, которые в растворе или расплаве диссоциируют на ионы и проводят электрический ток.

Энергия – мера способности системы совершать работу.

Энергия внутренняя (U) – сумма всех видов энергии, за исключением кинетической энергии системы в целом и ее потенциальной энергии положения.

Энергия Гельмгольца ($F = U - TS$) – критерий возможности самопроизвольного протекания реакции в изохорно-изотермических условиях (**изохорно-изотермический потенциал**). Процесс при $V, T = \text{const}$ протекает самопроизвольно при $\Delta F < 0$.

Энергия Гиббса ($G = H - TS$) – критерий возможности самопроизвольного протекания реакции в изобарно-изотермических условиях (**изобарно-изотермический потенциал**). Процесс при $p, T = \text{const}$ протекает самопроизвольно при $\Delta G < 0$.

Энтальпия (H) – энергия, которой обладает система, находящаяся при постоянном давлении; энтальпия численно равна сумме внутренней энергии U и работе объемного расширения pV : $H = U + pV$.

Энтропия (S) – функция состояния термодинамической системы, изменение которой dS в равновесном процессе равно отношению количества теплоты δQ , сообщенного системе или отведенного от нее, к термодинамической температуре T системы. Энтропию можно рассматривать как вероятность нахождения системы в данном состоянии. Энтропия – мера упорядоченности системы, чем меньше порядка, тем больше энтропия. Таким образом, энтропия является критерием возможности протекания самопроизвольного процесса (термодинамическим потенциалом) в изолированной системе.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

- Воюцкий, С. С.* Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. М., 1976.
- Фридрихсберг, Д. А.* Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. Л., 1995.
- Фролов, Ю. Г.* Курс коллоидной химии / Ю. Г. Фролов. М., 1988.
- Щукин, Е. Д.* Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. М., 2004.

Дополнительная

- Адамсон, А.* Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. М., 1979.
- Захарченко, В. Н.* Коллоидная химия / В. Н. Захарченко. М., 1989.
- Зимон, А. Д.* Коллоидная химия / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. М., 1995.
- Измайлова, В. Н.* Поверхностные явления в белковых системах / В. Н. Измайлова, Г. П. Ямпольская, Б. Д. Сумм. М., 1988.
- Ребиндер, П. А.* Поверхностные явления в дисперсных системах: Коллоидная химия. М., 1979.
- Ребиндер, П. А.* Поверхностные явления в дисперсных системах: Физико-химическая механика / П. А. Ребиндер. М., 1979.
- Сумм, Б. Д.* Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. М., 1976.
- Фелленберг, Г.* Загрязнение природной среды / Г. Фелленберг. М., 1997.
- Якиманский, В. В.* Коагуляционные контакты в дисперсных системах / В. В. Якиманский, В. А. Пчелин, Е. А. Амелина, Е. Д. Щукин. М., 1982.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

1. История коллоидной химии
 2. Классификация дисперсных систем
 3. Методы получения дисперсных систем
 4. Конденсационные методы получения дисперсных систем. Очистка дисперсных систем
 5. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем. Броуновское движение
 6. Осмос. Седиментация. Седиментационно-диффузионное равновесие
 7. Седиментационный анализ
 8. Молекулярные взаимодействия и особые свойства поверхности раздела фаз
 9. Капиллярные явления
 10. Адсорбционные явления
 11. Адсорбция газов и паров на однородной твердой поверхности. Адсорбция на границе твердое тело – раствор
 12. Строение и свойства поверхностных слоев, образованных малорастворимыми и нерастворимыми ПАВ на границе раздела жидкость – газ. Электрические свойства дисперсных систем
 13. Современная модель строения мицеллы. Электрокинетические явления
 14. Устойчивость дисперсных систем
- Словарь основных определений физической химии*
- ## ЛИТЕРАТУРА