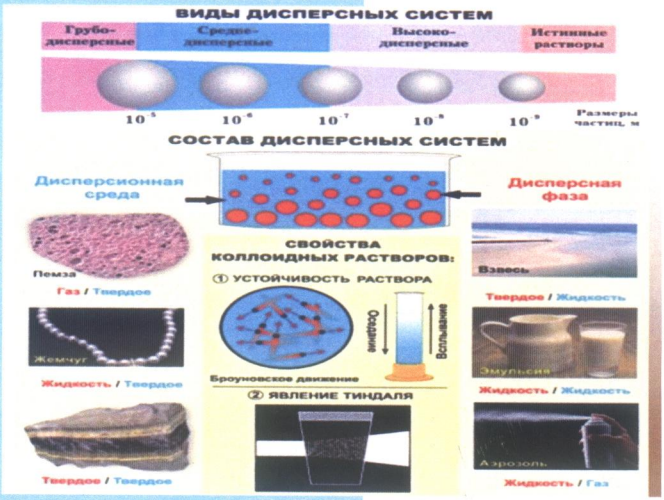
КАЗ УТУ

И.Ф. Мазалов

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА

И.Ф. Мазалов

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Рекомендовано Министерством образования и науки Республики Казахстан в качестве учебного пособия

Алматы 2011

УДК 004 (075.8)
ББК 32.973я73
М.13

М13 Мазалов И.Ф. Дисперсные системы: Учебное пособие: – Алматы: КазНТУ, 2011. – 232 с.
Ил. 55. Табл.19. Библиогр. – 8 назв.

ISBN 978–601–228–296–2

Книга включает общие закономерности физической химии дисперсных систем и поверхностных явлений, методов их получения и изучения. Широко рассматриваются такие поверхностные явления как адсорбция, а также кинетические свойства дисперсных систем, электрокинетические явления и оптические свойства коллоидных систем.

Особо выделен материал о микрогетерогенных системах, имеющих важное значение для химического образования: суспензии, эмульсии и пены. Рассмотрены также коллоидно-химические и специфические свойства и особенности растворов высокомолекулярных систем.

Книга предназначена в качестве учебника для студентов химико-технологических специальностей очной и заочной форм обучения, а также для преподавателей колледжей.

УДК 004 (075.8)
ББК 32.973я73

Рецензенты: *З.А. Мансуров*, д-р хим. наук, проф.
У.Ж. Джусипбеков, д-р техн. наук, проф.
А.С. Мусина, д-р техн. наук.
Внутренняя рецензия:
Р.А. Казова, д-р техн. наук, проф.

ISBN 978–601–228–296–2

Печатается по плану издания Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2011 год.

© И.Ф. Мазалов, 2011
© КазНТУ, 2011

ОТ АВТОРА

В основу книги положен читаемый автором лекционный курс коллоидной химии для студентов химико-технологических специальностей. Чтобы сосредоточить внимание на рассмотрении основополагающих разделов, важных для восприятия мира студентами, специализирующимися в данной области науки, часть разделов дана в сокращенной форме.

Особое внимание уделено в предлагаемом курсе характеру и основным закономерностям изменения свойств дисперсных систем, их значению и в жизни, и в производстве.

Учебник для студентов должен быть небольшого объема, излагающий основы данной отрасли науки. Кроме того, он должен раскрывать физическую сущность рассматриваемых теоретических положений и различных количественных закономерностей и указывать на их практическое значение. Помогать обучающимуся в нахождении общности явлений, раскрывающих причинную связь, необходимых для обнаружения новых закономерностей.

Более подробно рассмотрены поверхностные явления и адсорбция вообще и обменная адсорбция в частности, электрические и структурные свойства, а также устойчивость дисперсных систем.

В то же время, теоретические методы исследования даны без детального описания приборов и приемов работы, поскольку они излагаются в различных лабораторных практикумах.

Для практических занятий в книге приведены вопросы после каждой темы, методика решения отдельных типовых задач и методика выполнения наиболее важных расчетов, а также даны задачи и для самостоятельного решения.

Около половины рисунков оригинальны, остальные заимствованы (с некоторыми видоизменениями) из указанной литературы.

Кратко излагается физическая химия растворов высокомолекулярных соединений, включая коллоидные электролиты.

Некоторые вопросы изложены и иллюстрированы подробнее, чем обычно. Это зависело от сложности и важности материала и трудности усвоения студентами изучаемой темы. Автор при изложении особое внимание уделял доступности усвоения предлагаемого материала, обращая особое внимание на физический смысл явлений.

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия дисперсных систем и поверхностных явлений, называемая в силу традиции и краткости коллоидной химией, – одна из важнейших и самостоятельных химико-физических дисциплин.

Коллоидная химия изучает дисперсные системы – коллоиды. По И.И. Жукову коллоидная химия ставит своей задачей изучение физико-химических свойств:

а) всех высокодисперсных гетерогенных систем и поверхностных явлений на границе раздела фаз;

б) высокомолекулярных и высокополимерных соединений – как в твердом состоянии, так и в состоянии раствора.

Наименование коллоиды (коллоидно-химическую терминологию, которая сохранилась почти полностью до настоящего времени, дал английский химик Томас Грэм в 1861 г.), что значит клееобразные. Грэм дал им название по типичному представителю веществ – клею (от греческого слова χωλλα – колла – клей). Такие растворы Т. Грэм, в отличие от обычных растворов, назвал золями (от латинского слова solutus – растворенный), что равноценно термину «коллоидный раствор». В практической деятельности мы редко встречаемся с чистыми веществами, состоящими из одного компонента. Природная вода, большинство минералов, физиологические жидкости (клеточный сок растений, молоко, кровь и др.) содержат несколько компонентов.

Коллоидная химия – этот термин в настоящее время является устаревшим, поскольку эта наука в меньшей степени занимается химическим составом коллоидных систем, чем физической структурой, физическими и физико-химическими процессами, характерными для этих систем. Поэтому правильнее именовать ее физической химией коллоидных систем. Круг изучаемых дисперсных систем значительно расширился, поэтому точ-

нее было бы именовать ее и более общим термином – физической химией дисперсных систем и поверхностных явлений. Для углубленного понятия термина «*коллоид*» необходимо обратиться к уяснению более общих понятий «*дисперсность»* и «*дисперсные системы»* (от латинского dispersus –рассеянный).

Дисперсная система – это гетерогенная система из двух или более фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. В дисперсной системе вещество находится в состоянии более или менее *высокого раздробления* (дисперсности) и равномерно распределено в окружающей среде. Раздробленное вещество называют дисперсной фазой, а среду, в которой оно распределено, – дисперсионной средой.

1. КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

1.1. Основные принципы классификации дисперсных систем

Уяснив основные понятия коллоидной химии, обратимся к классификации дисперсных систем. Многообразие дисперсных систем порождает многообразие их свойств, и поэтому возникли различные способы их классификации.

Понятие дисперсность не следует распространять на гомогенные молекулярные растворы, на отдельные атомы, ядра, электроны и многие другие объекты, т. к. это привело бы к потере специфических особенностей и сохранило бы лишь идею о дискретности.

Таким образом, понятие дисперсности мы будем применять лишь к крупным (относительно обычных молекул, но не ПАВ) частицам и макромолекулам.

Фаза – однородная часть системы, имеющая границу раздела, при переходе через которую свойства меняются скачкообразно. Дисперсные системы (в т. ч. и коллоидно-дисперсные) классифицируются по следующим признакам: дисперсности, агрегатному состоянию и интенсивности взаимодействия частиц на поверхности раздела между фазами.

1.2. Классификация по степени дисперсности и межфазовому взаимодействию

Степень раздробления или степень дисперсности D является очень важным признаком для классификации физико-химических систем и определяется как величина, обратная величине размера (*диаметра*) дисперсной частицы α, если размер последней выразить в метрах

$$D = {}^{1}/_{\alpha}, \text{ м}^{-1}. \qquad (1)$$

Следовательно, степень дисперсности – это число частиц, которое можно было бы уложить вплотную на расстоянии 1 м.

Иногда применяется и другая характеристика степени дисперсности – так называемая *удельная поверхность*, которая представляет собой отношение поверхности S данного тела к занимаемому объему V (иногда относят к единице массы), т. е. $S_{уд}=S/V$, $S_{уд}$ – удельная поверхность. Если частицы дисперсной фазы имеют форму куба и одинаковы по размерам, то удельная поверхность системы вычисляется по формуле

$$S_{уд} = \frac{S}{V} = \frac{6\alpha^2}{\alpha^3} = 6\alpha^{-1}, \qquad (2)$$

где α – длина ребра кубической частицы.

Для системы, содержащей одинаковые частицы дисперсной фазы сферической формы,

$$S_{уд} = 6\,\alpha^{-1}.$$

В общем случае для систем, содержащих одинаковые частицы произвольной формы,

$$S_{уд} = k\cdot\alpha^{-1}.$$

где k –коэффициент, зависящий от формы частиц; α – выбранный линейный размер частиц.

Удельная поверхность системы с частицами одной формы, но разных размеров определяется по формуле

$$S_{el} = \frac{\kappa \int_{\alpha_{min}}^{\alpha_{max}} \alpha(\alpha)\,d\alpha}{V}, \qquad (3)$$

где $\alpha(\alpha)$ – относительное содержание в системе частиц дисперсной фазы, имеющих выбранный линейный размер α; α_{min} и α_{max} – минимальный и максимальный размеры частиц дисперсной фазы; V – объем дисперсной фазы.

С повышением степени дисперсности величина удельной поверхности быстро возрастает.

По степени дисперсности все микродисперсные системы можно разбить условно на три группы.

Грубодисперсные системы: в них дисперсная фаза состоит из твердых частиц, то такие системы называются *взвесью* или *суспензией*. Например, взмученная глина или частицы мела в воде. Если дисперсная фаза представлена капельками жидкости,

то ее называют *эмульсией*; пример эмульсии – капли масла в воде. Эти системы неустойчивы.

Коллоидно-дисперсные системы. Частицы коллоидных систем значительно больше молекул (ионов), из которых состоит дисперсионная среда, что приводит к наличию поверхности раздела между частицами и средой. Если суспензии можно наблюдать с помощью микроскопа, то коллоидные частицы с помощью обычного микроскопа не обнаруживаются.

Коллоидные системы относительно устойчивы, но со временем они разрушаются. При получении коллоидных систем затрачивается внешняя энергия.

Истинные растворы. Их часто называют молекулярно-ионно-дисперсными. Истинные растворы устойчивы, не разрушаются и получаются самопроизвольно.

Для каждого из этих трех классов характерна определенная степень дисперсности (табл. 1).

Исследования коллоидных систем, особенно изучение зависимости их устойчивости от наличия и концентрации электролитов в растворе, показали, что одна лишь дисперсность не может охарактеризовать коллоидные системы и объяснить их свойства.

Н.П. Песков (1917) установил, что свойства коллоидных систем зависят не только от размеров частиц, но и, в гораздо большей мере, от наличия поверхностей раздела со значительной свободной энергией [4]. Был сделан вывод, что *кроме кинетической устойчивости, зависящей от размера частиц, имеется устойчивость частиц к взаимному слипанию – агрегативная устойчивость*.

Коллоидным системам свойственна агрегативная неустойчивость, преодолеваемая лишь путем адсорбции ионов или молекул на частицах дисперсной фазы. Отсюда следует вывод, что *агрегативно-устойчивая коллоидная система, в принципе, должна состоять из трех компонентов: диспергированных частиц, дисперсионной среды и стабилизатора.*

Детальное изучение процессов и характера взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды привело к тому, что коллоидные системы не могут рассматриваться как единое це-

лое. Коллоидные системы следует подразделять на две группы. Эти группы отличаются друг от друга по взаимодействиям между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды: *лиофобные коллоиды и растворы высокомолекулярных соединений (ВМС),* которые ранее назывались лиофильными коллоидами (подробнее в мицеллярной теории).

Для лиофобных коллоидов характерно отсутствие взаимодействия или лишь слабое взаимодействие частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды. Эти растворы получают с затратой энергии, и они устойчивы лишь в присутствии стабилизаторов.

Таблица 1

Классификация дисперсных систем по степени дисперсности

Группы	Степень дисперсности, D, $м^{-1}$	2R, м	Характеристика дисперсных частиц
1. Грубодисперсные системы	$<10^7$	$>10^{-7}$	Задерживаются бумажными фильтрами; оседают (или всплывают); не диализируют и не диффундируют; они видны под микроскопом
2. Коллоидно-дисперсные системы	$\sim10^7$-10^9	10^{-7}-10^{-9}	Проходят через фильтры, но задерживаются в ультрафильтрах. Заметно не оседают; не диализируют и очень слабо диффундируют. Невидимы в микроскоп. Регистрируются ультрамикроскопом
3. Молекулярно-ионно-дисперсные системы или истинные растворы	$>10^9$	$<10^{-9}$	Проходят через фильтры; не оседают; диализируют и диффундируют; не обнаруживаются в ультрамикроскопе

К растворам ВМС относятся системы, образованные самопроизвольно, в результате сильного взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды.

В.А. Каргин и его школа установили, что *растворы ВМС (истинные растворы) являются термодинамически обратимыми молекулярными гомогенными (однофазными) системами, способными сохранять агрегативную устойчивость без стабилизатора в двухкомпонентном растворе.*

Наиболее всестороннему и глубокому изучению подвергаются дисперсные системы третьей группы – истинные или молекулярные растворы, которые являются объектом изучения *физической химии.* Истинные растворы содержат частицы в виде молекул или ионов и являются гомогенно однофазными системами, поведение которых определяется простыми и строго определенными закономерностями. Образовываться они могут самопроизвольно и являются системами устойчивыми и термодинамически равновесными, подчиняющимися правилу фаз.

Группа коллоидно-дисперсных систем, получившая название *коллоидов*, имеет в качестве структурной единицы – либо сложный комплекс из обычных молекул, атомов или ионов, названных мицеллами, либо в виде макромолекул, т. е. *молекул-полимеров* «гигантских размеров» ~10^{-7}-10^{-9} м, с молекулярными или «частичными» массами для тех и других в десятки и сотни тысяч углеродных единиц. В качестве примера в табл. 2 приведены размеры молекул некоторых соединений, коллоидных частиц и некоторых клеток.

По мере уменьшения размеров частиц и при переходе от наиболее крупных (грубодисперсных) к более мелким, и обратно, соответственно, изменяются кинетические, оптические, каталитические и другие свойства.

Таблица 2

Размеры частиц и живых микроскопических объектов

Объекты	Размеры, м	Объекты	Размеры, м
Атом водорода	$1\cdot10^{-11}$	Вирусы	$0{,}1\cdot10^{-7}$
Ион натрия	$2{,}6\cdot10^{-10}$	Хромосомы	$0{,}2\cdot10^{-6}$–$3{,}5\cdot10^{-6}$
Молекула спирта	$5\cdot10^{-10}$	Зерна крахмала	$7\cdot10^{-6}$
Молекула гемоглобина	$3{,}5\cdot10^{-9}$	Бактерии	$1{,}5\cdot10^{-5}$
	$5{,}0\cdot10^{-9}$	Эритроциты	$7{,}5\cdot10^{-6}$
Молекула крахмала	$5\cdot10^{-8}$	Вирус гриппа	10^{-7}–10^{-9}
Золь Au, синий	$2\cdot10^{-8}$	Вирус ящура	10^{-8}
Золь Au, красный	$5\cdot10^{-9}$	Молекула гликогена	10^{-8}
Золь Au, зародышевый	$3{,}4\cdot10^{-8}$	Грунты:	
	$1{,}1\cdot10^{-8}$	песчаные	$5\cdot10^{-8}$
Дым, древесный уголь		пылевые	$0{,}1\cdot10^{-8}$–$5\cdot10^{-8}$
Муть в природной воде			

Дисперсная система, в которой частицы дисперсной фазы состоят из большого числа молекул, является системой гетерогенной. Наибольшее число фаз в такой системе равно двум. Например, взвесь глины в воде, эмульсия масла в воде (сливки), дым, туман. Почвы представляют собой сложные гетерогенные системы. Агрегативно эти системы являются неустойчивыми, т. к. размеры их дисперсных частиц могут изменяться как под влиянием внешних факторов, так и самопроизвольно и термодинамически они или неравновесны, или же приходят в состояние равновесия весьма медленно и поэтому практически тоже кажутся неравновесными.

Грубодисперсные системы или простые дисперсии или суспензии с $D\approx10^5\div10^7$ м$^{-1}$, т. е. наиболее высокодисперсная часть, непосредственно примыкающая к группе коллоидов, известна и под названием суспензий, эмульсий, пен и изучаются теми же методами, что и коллоидные системы. Они также весьма важны в практическом отношении.

Помимо степени дисперсности большое значение имеет вопрос о взаимоотношении между раздробленным (диспергированным) веществом и веществом той среды (дисперсионной), в которой оно распределено. Необходимо выяснить два вопроса:

- о природе дисперсных частиц – мицелл и макромолекул;
- о термодинамической устойчивости систем, которые тесно связаны с вопросом, являются ли коллоидные системы гомогенными (однофазными) или гетерогенными (многофазными).

При помощи ультрамикроскопа (ультрамикроскоп изобретен в 1904 г.) установлено, что коллоидные системы – гетерогенные системы, точнее *ультрамикрогетерогенные,* и что в каждой коллоидной системе и суспензиях следует различать две фазы – *дисперсную,* как совокупность взвешенных частиц раздробленного вещества, и *дисперсионнную среду*, как фазу непрерывную (конечно, не в абсолютном смысле). Указанные положения дали мощную поддержку ранее предложенной суспензионной теории. В пользу данной теории говорили следующие факты: коллоиды не способны диализировать (проникать через растительные и животные мембраны), не способны диффундировать и проявлять осмотическое давление. Но зато коллоидные системы способны опалесцировать, поэтому их причисляли к гетерогенным, близким к простым взвесям или суспензиям.

Затем была создана мицеллярная теория строения коллоидных растворов, по которой сложную коллоидную частицу – микроагрегат – стали называть *мицеллой*.

Выводы о гетерогенном характере и мицеллярной структуре являются правильными и плодотворными в отношении очень многих коллоидных систем (например, для всех коллоидных растворов благородных металлов, многих оксидов, сульфидов и солей) и всех суспензий. Однако было бы ошибочным представления о мицеллярной структуре распространять на все дисперсные системы со степенью дисперсности $D=10^7 - 10^9$ м$^{-1}$, например, на растворы белков, каучука, целлюлозы, крахмала, что привело к ряду неправильных выводов. Установлено, что коллоидные системы с такой степенью дисперсности образуют две несхожие между собой подгруппы, в которых резко различное

отношение вещества их дисперсной фазы к веществу дисперсионной среды. Так в системах, в водных коллоидных растворах золота, серебра, As_2S_3 наблюдается почти полное отсутствие взаимодействия между веществами обеих фаз: взвешенные частицы таких систем (золей, как их назвали) не сольватированы. В других системах (например, в водных растворах желатина и, вообще, белков), наоборот, наблюдается весьма тесное взаимодействие между веществами обеих фаз, в результате чего дисперсные частицы сильно сольватированы (гидратированы – в случае, если дисперсионной средой служит вода).

Первые системы получили название лиофобных коллоидов *(лиофобных золей)*, вторые – лиофильных коллоидов *(лиофильных золей)*. Следовательно, по характеру взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды дисперсные системы подразделяются на *лиофильные* (от греческого (lyo – растворяю; -philia – люблю) и *лиофобные* (phobia – страх, нелюбовь). Для случая, когда дисперсионной средой является вода, системы могут быть либо гидрофобными, либо гидрофильными. Лиофобные коллоиды обладают свойством необратимости, т. к. после высушивания золя они не способны растворяться и давать золь, а лиофильные – свойством обратимости, т. е. самопроизвольного обратимого их растворения. Все подобные коллоиды предложено делить на две группы – *необратимые и обратимые*.

Установлено, что лиофильные золи на самом деле представляют собою истинные растворы высокомолекулярных соединений, т. е. системы гомогенные и термодинамически равновесные, в противоположность лиофобным коллоидам (золям) – системам гетерогенным и термодинамически неравновесным. Структурной единицей первых систем является отнюдь не мицелла (т. е. не микроагрегат из множества молекул, отделенный физической поверхностью раздела дисперсионной среды, совокупность которых составляет отдельную – дисперсную – фазу), а сильно сольватированная макромолекула высокомолекулярного (высокополимерного) соединения. Только «огромные» размеры макромолекул, близкие размеры мицелл, сближают между

собою эти две подгруппы дисперсных систем (прежде всего в их кинетических и оптических свойствах). Сближает их и то обстоятельство, что при концентрировании растворов высокомолекулярных соединений они обращаются в так называемые студни, в которых решающую роль играют поверхностные (адсорбционные) явления, характерные для гетерогенных лиофобных коллоидов. Все это и оправдывает рассмотрение растворов высокомолекулярных соединений в коллоидной химии. В остальном лиофильные золи гораздо ближе стоят к обычным молекулярным растворам (принципиально – они едины).

В настоящее время признан целесообразным отказ от терминов «лиофильные коллоиды» и «лиофильные золи», чтобы не связывать с ними предствлений о мицеллярном строении этих систем, а заменить их термином «растворы ВМС» [5, 6].

1.3. Классификация коллоидных систем по агрегатному состоянию

Классификация лиофобных коллоидных систем может быть дана, прежде всего, по агрегатному состоянию каждой из двух фаз, образующих коллоидную систему. Возьмем за основу три агрегатных состояния дисперсионной среды – газовое (Г), жидкое (Ж) и твердое (Т). В. Оствальд предложил классифицировать эти системы на три основных типа с подразделением каждого типа на классы по трем агрегатным состояниям дисперсной фазы (табл. 3). Данная таблица объединяет подгруппы дисперсных систем по агрегатному состоянию обеих фаз. Следует заметить, что система Г – Г, т. е. где газ – дисперсная фаза и дисперсионная среда не является дисперсной, а является гомогенной смесью. Первая буква обозначает дисперсное вещество, а вторая – дисперсионную среду (фазу).

Таблица 3

Классификация коллоидных систем по агрегатному состоянию фаз дисперсной фазы и дисперсионной среды

Тип по дисперсионной среде	Дисперсная фаза	Символ системы	Наименование системы
Аэрозоли (Г)	Жидкая	Ж-Г	Туман, облака
	Твердая	Т-Г	Дым, пыли: цементная, сахарная, почвенная, мучная, космическая и др.
Лиозоли (Ж)	Газовая	Г-Ж	Пивная пена, противопожарная пена и др.
	Жидкая	$Ж_1$-$Ж_2$	Эмульсия, или эмульсоид* Горячее молоко, маргарин, сливочное масло, эмульсии масла в воде, воды в нефти, бензина в воде, кремы, мази
	Твердая	Т-Ж	Суспензии: мел в воде, коллоидные растворы металлов
Твердые золи (Г)	Газовая	Г-Т	Ксерогель, твердая пена, пенопласты, пемза, активированный уголь, микропористая резина, ряд ионообменных смол
	Жидкая	Ж-Т	Капиллярные системы, природные минералы с жидкими включениями: жемчуг, опал и др.
	Твердая	Т-Т	Стекла, самоцветы, сплавы

- Следует иметь в виду, что в старом понимании (по В. Оствальду) термин «эмульсоиды» равноценен термину «лиофильные золи», т. е. современному термину «растворы ВМС»

Наиболее изученными и практически важными являются лиозоли (жидкие золи) и именно им будет уделено основное внимание. Лиозоли или собственно коллоидные растворы в зависимости от химического состава их дисперсионной среды, принято разделять на *гидрозоли*, если дисперсионной средой является вода, например, *гидрозоли* золота, серебра, оксида железа; и *органозоли,* если дисперсионной средой является какая-нибудь органическая жидкость, например, спиртовые коллоидные растворы – алкозоли, бензоловые – бензозолями, эфирные-этерозоли и т. п.

Ввиду того, что коллоидные растворы могут при известных условиях терять свою текучесть и затвердевать с образованием так называемых *гелей*, которые называются соответственно: *гидрогелями, алкогелями, бензогелями, этерогелями и т. п.*

Следует отметить, что коллоидные системы, образованные двумя газами, не существуют, т. к. любые газы смешиваются во всех отношениях.

1.4. Суспензоиды и молекулярные коллоиды

Высокомолекулярные соединения (ВМС) и полимеры и их растворы занимают особое место в классификации коллоидных систем, поскольку, с одной стороны, они являются по существу истинными растворами, с другой, – обладают признаками коллодного состояния.

При самопроизвольном растворении ВМС диспергируются до отдельных макромолекул, образуя гомогенные, однофазные, устойчивые и обратимые системы (например, растворы белка в воде, каучука в бензоле), принципиально не отличающиеся от обычных молекулярных растворов. Однако размеры молекул ВМС сопоставимы с размерами коллоидных частиц.

Поскольку растворы ВМС диалектически сочетают свойства молекулярных растворов и коллоидных систем, по предложению Жукова, их следует называть молекулярными коллоидами, в отличие от другого класса, – типичных высокодисперсных систем – суспензоидов (суспензоид – похожий на суспензию),

следует отличать от суспензии, представляющей грубодисперсную систему Т : Ж).

Следовательно, дисперсные системы можно разделить на два класса: суспензоиды – высокодисперсные гетерогенные системы (лиофильные и лиофобные), неустойчивые и необратимые, частицы которых представляют собой агрегаты атомов или молекул, отделенные границей раздела фаз от окружающей среды. И молекулярные коллоиды – гомогенные однофазные системы, устойчивые и обратимые, образующиеся самопроизвольно, с отдельными сольватированными макромолекулами в качестве кинетических единиц. Размеры макромолекул относятся к коллоидной степени дисперсности и способны изменять свою форму в весьма широких пределах, что позволяет применять к растворам ВМС статистику гибких цепей.

Вопросы к главе 1.

1. Дать определение дисперсионной системы, дисперсионной фазы, дисперсионной среды.
2. Классифицировать дисперсные системы по степени дисперсности и межфазовому взаимодействию.
3. Дать определение удельной поверхности, методам ее вычисления для одинаковых и разных размеров частиц.
4. Дать определение суспензии и привести примеры.
5. Классифицировать дисперсные системы по агрегатному состоянию.
6. Дать определение гидрозолям и привести примеры.
7. Как обозначить буквами дисперсные системы, учитывая их агрегатное состояние дисперсной фазы и дисперсионной среды?
8. Дать описание гелей и привести примеры в зависимости от их химического состава и дисперсионной среды.

2. ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Коллоидные системы занимают, как мы видели, промежуточное, между грубодисперсными и молекулярными системами, положение.

Для получения высокодисперсных систем – коллоидных растворов или золей (лиофобных золей) и являющихся системами микрогетерогенными, термодинамически неравновесными (необратимыми) и их длительного существования требуются следующие непременные условия.

1 Наличие двух взаимно нерастворимых компонентов, как условие образования двух фаз – дисперсной (раздробленной, «взвешенной») и дисперсионной (непрерывной).

2 Достижение коллоидной степени дисперсности ($\sim 10^7$ – 10^9 м$^{-1}$) вещества дисперсной фазы.

3 Наличие стабилизатора в виде небольшой добавки, чаще всего электролита, для сообщения коллоидным частицам одноименных зарядов (в результате образования на поверхности частицы ионно-гидратной оболочки), как условия устойчивости золя.

В зависимости от того, какими путями достигается коллоидная степень дисперсности вещества дисперсной фазы, методы получения золей могут быть подразделены на две группы.

1 Методы раздробления (диспергирования), если коллоидная степень дисперсности достигается путем раздробления (измельчения) грубодисперсного вещества (дисперсионные методы, некоторые авторы называют их диспергационными) в соответствующей дисперсионной среде.

2 Методы конденсации, если коллоидная степень дисперсности достигается, наоборот, путем соединения атомов, ионов и молекул в более крупные частицы (агрегаты) коллоидных размеров, т. е. порядка 100 –$1 \cdot 10^{-9}$ м или в еще более крупные частицы суспензий и эмульсий.

Различие и основная сущность этих двух методов хорошо уясняются из следующей схемы:

Атомы, ионы, молекулы → коллоидные частицы → грубые частицы

$D \approx 10^{10}$ м$^{-1}$ $\sim 10^{9} - 10^{7}$ м$^{-1}$ $< 10^{7}$ м$^{-1}$

Методы: *конденсации* → **колл. частицы** ← *диспергирования*

Принципиальная разница этих двух методов (диспергирования и конденсации) заключается также в том, что в процессе диспергирования увеличение удельной поверхности, следовательно, увеличение и свободной поверхностной энергии системы идет за счет сообщения ей энергии извне, тогда как в процессе конденсации, наоборот, – за счет уменьшения запаса потенциальной (химической или иной) энергии самой системы. Поэтому процесс конденсации идет самопроизвольно, и, следовательно, конденсационные методы являются энергетически более выгодными.

Методом диспергирования получают тонкодисперсные порошки: серы для приготовления лекарств и средств борьбы с вредителями и болезнями растений; минеральных красок; графита для смазок; муки и других пищевых продуктов. Эмульсии также получают дисперсионным методом, раздробляя одну жидкость в другой путем их перемешивания или взбалтывания.

В зависимости от того, какими приемами осуществляется диспергирование или конденсация вещества и сообщается устойчивость приготовляемым золям, обе группы, в свою очередь, подразделяются на ряд отдельных методов.

2.1. Дисперсионные методы

Эта группа методов объединяет, прежде всего, механические способы, в которых преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной поверхностной энергии в процессе диспергирования происходит за счет внешней механической работы над системой.

Дисперсионные методы позволяют получать, как правило, микрогетерогенные системы с размером частиц $>10^{-6}$ м.

В природе активно протекают процессы диспергирования, приводящие к образованию естественных коллоидов, например,

почв, ила. Приливно-отливные явления морей и океанов, разрушающее действие прибоя, резкие колебания температур, постоянное действие ледников и рек, ветер, раскалывание пород по тренщинам при замерзании воды и другие явления природы оказывают колоссальное воздействие и дробят горные породы вплоть до частиц коллоидных размеров.

Расширение воды при ее замерзании, особенно в глубоких трещинах, является мощным фактором механического диспергирования твердых горных пород под влиянием не только механических факторов, но и химического воздействия углекислоты и воды, а также под влиянием биологических факторов. Все это приводит к образованию в природе громадных количеств осадочных пород, глины, лесса.

Основные методы диспергирования, применяемые на практике, можно разделить на четыре группы.

1. *Метод механического диспергирования*, заключающийся в энергичном раздавливании, либо в продолжительном растирании, раздроблении, размалывании, расщеплении, распылении и прочих чисто механических приемах диспергирования вещества дисперсной фазы и в дальнейшем (или одновременном) смешивании его с жидкостью, служащей дисперсионной средой, а также в добавлении стабилизатора.

Для этого на практике используют: ступки, вальцы, жернова, шаровые мельницы, жидкостные распылители и специальную «коллоидную мельницу» (впервые сконструировал русский инженер К. Пуассон в 1920 г.), а также краскотерки, гидропульты и др.

Коллоидная мельница (рис. 1) представляет собой геометрически закрытый, быстро вращающийся механизм ударного действия. Ротор с лопастями *b* вращается с большой скоростью, приблизительно 20 000 об/мин. Неподвижные выступы статора *α* расположены близко друг от друга, но в разных положениях. Вещество измельчается в узких зазорах между лопастями ротора и выступами статора в результате быстрого вращения вала, за счет развития разрывающих усилий в суспензии или эмульсии под действием центробежной силы.

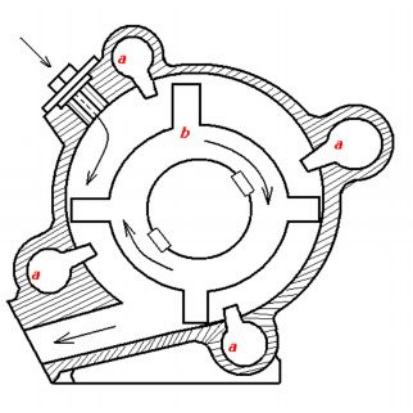


Рис.1. Схема коллоидной мельницы:
a – выступы внутри корпуса
b – лопасти ротора

Для облегчения механического диспергирования твердых тел широко используется изученное П.А. Ребиндером явление адсорбционного понижения твердости. С этой целью раздробление производят в среде, содержащей молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) или ионы электролита, которые, адсорбируясь на поверхности твердого тела, проникают в микрощели, раздвигают их и таким образом облегчают диспергирование. Вещества эти названы *понизителями твердости.* Понизители твердости применяют и при бурении горных пород, и при обработке металлов и т. д.

2. *Метод электрического диспергирования* основан на распылении металла (одного из двух электродов), служащего катодом, в вольтовой дуге, образуемой при сближении этих электродов внутри дисперсионной жидкости, к которой прибавляется немного щелочи. Вольтова дуга имеет высокую температуру. В ней металл диспергируется в виде паров, которые затем конденсируется. Этим методом получают гидрозоли благородных металлов: Au, Ag, Pt, Pd, Ph, Hg. Иногда этот метод некоторые авторы относят к конденсационному.

3 *Метод химического диспергирования или метод пептизации.*

Этот метод получения золей был предложен впервые биохимиками. Метод нашел применение при расщеплении сложных

белков на более простые и хорошо растворимые вещества – пептоны, откуда и получил название метода пептизации (следует заметить, что по существу получение пептонов является химической реакцией).

Процесс перехода осадка во взвешенное состояние под влиянием внешних воздействий получил название *пептизации.* Вещества, вызывающие пептизацию, называются *пептизаторами.* Пептизаторами являются, как правило, ионы электролитов, хотя могут быть и неэлектролиты или сам растворитель.

Пептизация по механизму действия осуществляется двумя путями: повышением ζ-потенциала дисперсных частиц и увеличением степени их сольватации (гидратации), т. е. является обратным механизму коагуляции. В связи с этим рассматривают *непосредственную и посредственную пептизацию.* Если на поверхности частиц перед их разделением адсорбируется непосредственно добавленный пептизатор, то такую пептизацию называют *непосредственной.* При *посредственной* пептизации на поверхности частиц адсорбируется продукт взаимодействия пептизатора с веществом дисперсной фазы (точнее, ионами вновь полученного пептизатора).

Сущность пептизации заключается в том, что прибавление к свежеприготовленному рыхлому осадку диспергируемого вещества небольших количеств пептизатора (чаще всего – электролита) уменьшает взаимодействие между частицами (коллоидными ядрами) осадка (например, путем сообщения им зарядов или повышения их сольватации) и облегчает их отделение друг от друга и переход во взвешенное состояние золя.

Примером *непосредственной* пептизации может служить процесс диспергирования студенистого осадка гидрозоля $Fe(OH)_3$. К раствору $FeC\ell_3$ прибавляем раствор NH_4OH и получаем осадок $Fe(OH)_3$, который тщательно промываем и небольшими порциями переносим в 2 колбочки с дистиллированной водой. В одну из колбочек добавляем несколько капель $FeC\ell_3$. При этом ионы Fe^{3+}, адсорбируясь на поверхности частиц осадка, сообщают им положительный заряд. Заряженные частицы, взаимодействуя друг с другом, отталкиваются друг от друга и

переходят из осадка в раствор. Процесс пептизации схематически можно представить следующим образом:

$$m\ Fe(OH)_3 + nFeC1_3 \rightarrow \{[\ Fe(OH)_3]_m \cdot nFe^{3+} \cdot 3(n\text{-}x)C1^-\}^{3x+} \cdot 3xC1^-.$$

Примером посредственной пептизации может служить получение золя гидроксида железа (III) при действии на осадок $Fe(OH)_3$ разбавленной HC1 (в качестве пептизатора). Через некоторое время нерастворимый осадок $Fe(OH)_3$ адсорбирует на своей поверхности ионы FeO^+, постепенно переходит во взвешенное состояние, образуя гидрозоль красного цвета. Процесс образования золя гидроксида железа (III) можно описать следующими реакциями:

$$Fe(OH)_3 + HC1 \rightarrow FeOC1 + 2H_2O;$$

$$n\ FeOC1 \rightarrow n\ FeO^+ + nC1^-;$$

$$Fe(OH)_3 + nFeO^+ + nC1^- \rightarrow \{[Fe(OH)_3]_m \cdot nFeO^+ \cdot (n\text{-}x)C1^-\}^{x+} \cdot xC1^-.$$

4 *Ультразвуковой метод* заключается в дроблении вещества, находящегося в дисперсионной среде, с помощью ультразвуковых волн (с частотой 10^5–10^6 Гц). Диспергирование происходит за счет разрывающих усилий, которые возникают как вследствие чередующихся локальных сжатий и расширений в жидкости при прохождении волны, так и вследствие кавитаций, т. е. образования и спадения полостей, заполняемых растворенным в жидкости газом. Мгновенные локальные изменения давления, порядка тысяч атмосфер, происходящие за ничтожно малые промежутки времени (10^{-4}–10^{-5} с). Они приводят к разрыву не только жидкостей, но и твердых тел. Этим способом получают органозоли легкоплавких металлов и сплавов, гидрозоли серы, графита, гипса, гидроксидов металлов, различных полимеров (крахмала, нитроклетчатки) и др. Ультразвуковой метод находит промышленное применение для получения лиозолей, суспензий и эмульсий. Ультразвуковые установки отличаются высокой производительностью и позволяют диспергировать самые разнообразные вещества.

2.2. Методы конденсации

Эти методы весьма разнообразны и наиболее применимы на практике. В их основе лежат процессы возникновения новой фазы путем соединения ионов, атомов или молекул в гомогенной среде.

Методы конденсации можно разделить на две группы: физические и химические. Физические методы основаны на конденсации из паров или замене растворителя.

В природе распространены дисперсные системы, образованные путем конденсации: *туман* – продукт конденсации в воздухе водяных паров; *дым* содержит твердые частицы, образовавшиеся в результате конденсации паров продуктов горения. Методами конденсации широко пользуются на практике. В основе большинства конденсационных методов получения дисперсных систем лежат различные химические реакции: окислительно-восстановительные, обменного разложения, гидролиза и др.

Конденсация, в отличие от диспергирования, – процесс самопроизвольный, сопровождающийся выделением энергии. Конденсация обусловлена действием сил притяжения между частицами (молекулами, атомами, ионами).

Образование дисперсной системы конденсационным методом происходит иногда без химических реакций (например, образование тумана в результате конденсации паров какого-либо вещества в капельки жидкости). В других случаях дисперсная система конденсационным методом образуется за счет определенной химической реакции (дым образуется в результате сгорания различных веществ).

Если в системе есть посторонние частицы (например, пыль) – центры кристаллизации, то в данной системе облегчается возникновение частиц новой фазы.

В процессе конденсации может происходить укрупнение коллоидных частиц двумя путями до размеров грубодисперсной системы:

- путем агрегации частиц;

- путем рекристаллизации, т. е. роста более крупных частиц за счет укрупнения более мелких.

Конденсация из парообразной фазы связана с понижением температуры среды (образование тумана из водяных паров воздуха).

Конденсацию из раствора можно осуществить, понизив растворимость вещества, находящегося в истинном растворе, а это можно сделать, заменив растворитель.

Например, вливая спиртовый раствор серы в воду, получим гидрозоль серы.

Например, при прибавлении воды к спиртовому раствору канифоли (это истинный раствор) небольшими порциями образуется коллоидный раствор канифоли в воде. В данном случае спирт хорошо растворяется в воде, а канифоль очень мало в ней растворяется, поэтому и выделяется в виде высокодисперсной фазы.

Конденсация, связанная с химическими реакциями, протекает в газообразной среде и в растворе.

Например, при окислении сероводорода H_2S кислородом воздуха или SO_2 могут образоваться молекулы серы, которые при соединении между собой образуют аэрозоль серы. При окислении сероводорода, находящегося в водном растворе, могут образоваться молекулы серы, которые, соединяясь между собой, образуют гидрозоль серы.

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S; \quad (4)$$

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S. \quad (5)$$

Этим методом (путем вливания спиртовых растворов в воду) приготовить золи серы, фосфора, мастики и т. д.

Таким образом, основными методами конденсации являются:

1 метод замены растворителя;

2 метод конденсации паров. Данным методом получены золи высокой чистоты. Например, органозоли натрия, калия, ртути; гидрозоли ртути, кадмия, фосфора, серы;

3 химические методы, основанные на реакциях восстановления, окисления, гидролиза и двойного обмена.

Примерами получения коллоидных систем конденсационным методом, реакциями восстановления являются – получение

золей золота, серебра и других неактивных металлов (Pt, Ph, Os, Hg) различными восстановителями Sn, Fe^{2+}, H_2O_2, HCOH :

$$4Au^{3+} + 3Sn = 4Au + 3Sn^{4+}; \quad (6)$$

$$Au^{3+} + 3\,Fe^{2+} = Au + 3Fe^{3+}; \quad (7)$$

$$2HAuC1_4 + 3H_2O_2 = 2Au + 8HC1 + 3O_2; \quad (8)$$

$$2HAuC1_4 + 3\,HCHO + 8KOH = 2Au + 3HCOOH + 8KC1 + 5H_2O. \quad (9)$$

Реакциями гидролиза солей пользуются нередко для получения гидрозолей оснований и кислот. Так, при добавлении в воду разбавленного раствора соли $FeC\ell_3$ или Na_2SiO_3 образуются в каждом случае два вещества, но коллоидный раствор дает более труднорастворимое.

$$Fe\,C1_3 + 3H_2O = \downarrow Fe(OH)_3 + 3H\,C1\ ; \quad (10)$$

$$Fe(OH)_3 + HC1 = FeOC1 + 2H_2O, \quad (11)$$

образующаяся соль FeOC1 диссоциирует на ионы

$$FeOC1 \leftrightarrow FeO^+ + C1^-.$$

Эти ионы образуют ионный слой вокруг $Fe(OH)_3$, благодаря чему коллоидные частицы, содержащие $Fe(OH)_3$, удерживаются во взвешенном состоянии, т. е. в данном случае получается золь гидроксида железа (III)

$$Na_2SiO_3 + 2H_2O = H_2SiO_3 + 2NaOH. \quad (12)$$

В этом случае получается золь кремниевой кислоты.

С помощью гидролиза получают не только гидрозоли, но и аэрозоли. Если пары $SiC1_4$ привести в соприкосновение с водяным паром воздуха, то происходит реакция гидролиза

$$Si\,C1_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HC1. \quad (13)$$

Молекулы диоксида кремния соединяются в мелкие твердые частицы, образующие дым.

Реакциями двойного обмена получают обычно гидрозоли нерастворимых в воде сульфидов, галогенидов и других солей.

$$BaC1_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaC1; \quad (14)$$

$$AgNO_3 + NaC1 = AgC1\downarrow + NaNO_3; \quad (15)$$

$$As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3\downarrow + 3H_2O; \quad (16)$$

$$4FeC1_3 + 3K_4[Fe(CN)_6]_3 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12KC1. \quad (17)$$

В первой реакции образуется гидрозоль сульфата бария, во второй – хлорида серебра, в третьей – сульфида мышьяка (III), в четвертой – темно-синий осадок берлинской лазури.

2.3. Основные методы очистки золей и растворов высокомолекулярных соединений (ВМС)

Гидрофобные золи и растворы ВМС часто “загрязняются” различными примесями, в основном, электролитами в момент их образования. В большей мере загрязняются золи из-за наличия избытка введенного стабилизатора и исходного электролита. Для стабилизации золя и увеличения их устойчивости необходимо очистить их от примесей. Основными методами очистки золей от примесей являются: *метод диализа, метод электродиализа, метод ультрафильтрации и метод ультрацентрифугирования.*

Метод диализа, предложенный Томасом Грэмом, прост и доступен. Диализ – это отделение коллоидных растворов от примесей, способных проникать через полупроницаемые мембраны. Мембраны пропускают ионы и небольшие молекулы примесей (истинно растворенных веществ), в то время как молекулы коллоидных частиц ими задерживаются. В качестве полупроницаемых мембран используют мембраны растительного (пергамент, коллодий[1]), животного происхождения и высокомолекулярные синтетические материалы (например, целлофан, керамические фильтры и другие тонкодисперсные материалы). Приборы, в которых проводится диализ, называются диализаторами.

На рис. 2 изображен простейший диализатор Грэма. Главным условием работы диализатора является наличие разности концентраций, т. е. необходимого градиента концентрации, коллоидных частиц по обе стороны мембраны: чем больше эта разность, тем эффективнее действие диализатора. Вот почему очистка золя ускоряется, если во внешней камере диализатора вода проточная или часто сменяется. Даже при этих условиях диализ идет крайне мед-

[1] Мембраны из коллодия, представляющего собой раствор нитроклетчатки в спиртово-эфирной смеси, были впервые введены в практику диализа А.В. Думанским.

ленно и длится несколько дней, а иногда недели и даже месяцы и требует огромных количеств растворителя.

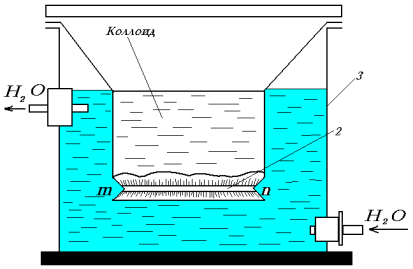


Рис. 2. Схема диализатора:
1 – коллоидный раствор;
2 – мембрана;
3 – сосуд с водой

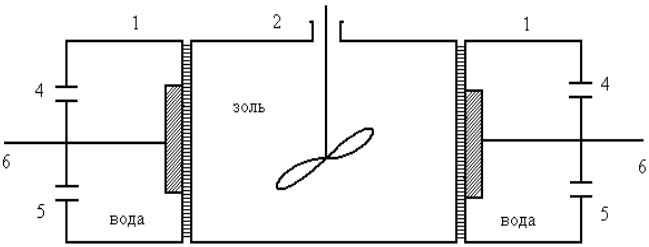


Рис. 3. Схема электродиализатора:
1, 2, 1 – три части прибора; 2 – коллоидный раствор;
5, 5 – два ввода воды; 4, 4 – два вывода воды;
6, 6 – электроды, примыкающие к внутренним поверхностям мембран

Для ускорения процесса диализа были введены несколько усовершенстований: увеличена площадь мембран, предложено применение мешалок, давления (в перколяторах) и т. д.

Однако наибольший эффект ускорения диализа был достигнут при наложении электрического тока, т. е. процесса электрофильтрации с использованием электрического тока и полупроницаемых мембран. Этот процесс был назван электродиализом.

Электродиализ. Данный метод представляет собой ускоренный процесс диализа с применением электрического тока. На рис. 3 показано устройство простейшего электродиализатора,

представляющего собой сосуд прямоугольной формы, разделенный вертикальными мембранами на три отделения. Золь помещают в среднее отделение, а крайние отделения заполняют дистиллированной водой. В крайние отделения опущены два электрода, соединенные с источником постоянного тока. Часто два крайних отделения делают проточными, чтобы увеличить градиент концентрации. Под влиянием приложенной к электродам разности потенциалов ионы электролитов, содержащиеся в золе, перемещаются к противоположно заряженным электродам: катионы – в катодное пространство, а анионы – в анодное. Применение электрического тока позволяет ускорить диализ, а также добиться более полной очистки золя от электролитов. Длительный диализ приводит к удалению из золя не только электролитов, но и электролита – стабилизатора. Это понижает устойчивость золя и может вызвать его коагуляцию.

Электродиализ, в отличие от простого диализа, длится не днями, а лишь часами и минутами, и затрата растворителя сведена до минимума. Электродиализ нашел широкое применение в биохимии, медицине, фармацевтическом, фотохимическом и сахарном производствах.

Нередко диализ сочетают с другим методом очистки коллоидных растворов – ультрафильтрацией через те же мембраны, иначе говоря, диализ ведут при повышенном давлении во внутренней камере. Интересным примером сочетания диализа и ультрафильтрации является аппарат “искусственная почка”, предназначенный для временной замены функции почек при острой почечной недостаточности. Аппарат оперативным путем подключают к системе кровообращения больного; кровь под давлением, создаваемым пульсирующим насосом (“искусственное сердце”), протекает в узком зазоре между двумя мембранами, омываемыми снаружи физиологическим раствором. Благодаря большой рабочей поверхности мембран (~15 $м^2$) из крови сравнительно быстро (3–4 ч) удаляют “шлаки”– продукты обмена и распада тканей (мочевина, ионы калия и др.).

Ультрафильтрация. Для отделения дисперсной фазы от дисперсионной среды применяют фильтрование коллоидного раствора через полупроницаемые мембраны, которые укрепляют на ультрафильтрах на твердой пористой подкладке. Различают три вида ультрафильтрации:

– ультрафильтрация под вакуумом, рис. 4;
– ультрафильтрация под давлением, рис. 5;
– электроультрафильтрация.

При ультрафильтрации дисперсная фаза остается на фильтре. Здесь не применяют повышенной температуры, что очень важно при получении медицинских препаратов, не выдерживающих нагревания.

Применяя в качестве ультрафильтров мембраны с определенной степенью пористости, можно в известной мере произвести разделение коллоидных частиц и одновременно приближенно определить их размеры. Этими методами впервые были определены размеры целого ряда вирусов и бактериофагов.

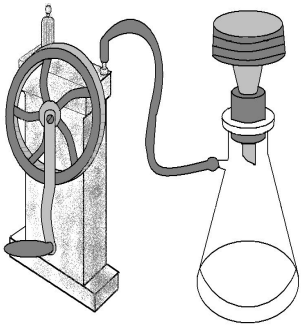


Рис. 4. Ультрафильтрация под вакуумом

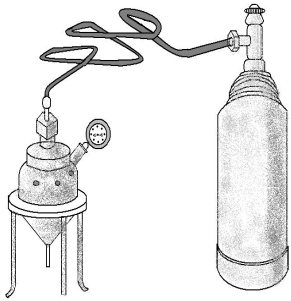


Рис. 5. Ультрафильтрация под давлением

В табл. 4 дано сопоставление относительных скоростей очистки дисперсных систем различными методами.

Таблица 4

Характеристики скоростей очистки дисперсных систем

Метод	Относительная скорость удаляемого вещества	
	NaC1	$C_{12}H_{22}O_{11}$
Диализ	1	0,3
Электродиализ	163	2
Ультрафильтрация	14	14
Электроультрафильтрация	182	14

На основании данных табл. 4 можно сделать вывод, что электрофильтрация превосходит по скорости метод электродиализа.

2.4. Определение размера коллоидных частиц

Многие свойства коллоидных систем зависят от ее степени дисперсности *D*. Основные методы, используемые на практике для определения размера коллоидных частиц, описаны ниже.

1 Ультрафильтрация растворов известной степени дисперсности. Этот метод наиболее простой и основан на прохождении (непрохождении) частиц через определенные наборы фильтров. Существует три важнейших способа определения размеров пор фильтров. По размерам пропускаемых частиц судят о максимальном размере пор, и по размерам задерживающихся частиц – об их минимальном размере.

2 Измерение скорости фильтрации воды, т. е. количества воды, профильтровывающейся через единицу площади (1 м^2) ультрафильтра в единицу времени (1 с) при определенном разрежении (0,1 Па), вязкости воды и толщины ультрафильтра, позволяет, используя уравнение Пуазейля, известного из физики

$$\eta = \frac{\pi r^4 p \tau}{8 l v}, \qquad (18)$$

где p – внешнее давление;
r – радиус капилляра;
l – длина капилляра;
τ – время истечения;
υ – объем жидкости;
η – вязкость.

3 Пропрессовывание газа (воздуха): диаметр (α) пор определяют по давлению, под которым газ в виде мелких пузырьков начинает проскакивать через мембрану ультрафильтра, покрытую тонким слоем воды (в воронке Бегольда). В случае полной смачиваемости мембраны водой вычисление ведут по очень простому уравнению

$$\alpha = 4\sigma / p, \qquad (19)$$

где σ – поверхностное натяжение воды при данной температуре в Н/м; p – давление. Давлению 10 атм соответствуют поры в 300 ммк, а давлению 100 атм – 30 ммк.

4 Седиментационный анализ. Этот метод основан на измерении скорости оседания частиц под действием силы тяжести. Оседание происходит под действием силы тяжести (веса) частицы P

$$P = g(m - m_o). \qquad (20)$$

Величина P пропорциональна эффективной массе частицы (m'): $m' = m - m_o$, где m – масса частицы; m_o – масса среды в объеме частицы. При движении в вязкой среде возникает сила гидродинамического сопротивления (трения) f, направленная вверх. По закону Стокса сила трения пропорциональна скорости частицы u под влиянием гравитационной силы. Применяя закон Стокса, устанавливающего взаимосвязь между силой трения f (сила гидродинамического сопротивления), возникающей при движении сферической частицы в вязкой среде, радиусом частицы r, вязкостью среды η и скоростью движения под влиянием гравитационной силы $u_г$

$$f = 6\pi r \eta u_г. \qquad (21)$$

Благодаря трению в вязкой среде движение частицы становится равномерным и силу трения можно приравнять к ее весу в среде P (как силе), которую можно выразить через объем части-

цы $^4/_3\pi r^3$, разность в плотностях вещества частицы d и вещества дисперсионной среды d_o и ускорение силы тяжести g, т. е.

$$f = P = {}^4/_3\pi r^3(d - d_o)g = 6\pi r\eta\, u_г \qquad (22)$$

из данной формулы получаем

$$r = 3/\sqrt{2}\cdot\sqrt{\eta\, u_г/(d - d_o)g} = 0{,}068\cdot\sqrt{\eta\, u_г/(d - d_o)}. \qquad (23)$$

Так как для данной системы величины η и $(d - d_o)$ величины постоянные, то

$$r = k\sqrt{u_г}. \qquad (24)$$

Закон Стокса справедлив для сферических частиц, то для реальных частиц, по форме отличных от шара, вводят понятие об усредненном радиусе. Принимают скорость оседания реальных частиц за искомую величину. Для определения радиуса частиц необходимо знать лишь скорость седиментации. Скорость седиментации определяют весовым способом или способом гидростатического давления.

Весовой способ определения скорости седиментации основан на периодическом или непрерывном взвешивании осадка, накапливающегося в чашечке гидростатических (седиментационных) весов, предложенных Н.А. Фигуровским (рис. 6). Они позволяют исследовать суспензии концентрации дисперсной фазы до 0,001 % .

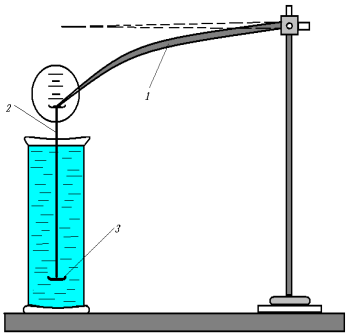


Рис. 6. Седиментометр Фигуровского:
1 – кварцевый стержень;
2 – стеклянная нить;
3 – чашечка

Гидростатический способ определения скорости оседания дисперсной фазы основан на наблюдении за изменением гидроста-

тического давления столба исследуемой суспензии в *седиментометрах* (более удобным является седиментометр П.А. Ребиндера).

Приборы, используемые при седиментационном анализе, позволяют определять диаметр α или радиус r частиц лишь, сравнительно грубых дисперсных систем – суспензий или эмульсий с взвешанными частицами, диаметр которых колеблется в пределах от 10^{-4} до 10^{-6} м, поскольку частицы с $\alpha > 10^{-4}$ м под влиянием силы тяжести оседают слишком быстро, а с $\alpha < 10^{-6}$ м – слишком медленно.

Для частиц размером меньше 10^{-7} м можно применить закон Дж. Стокса, если силу земного притяжения g в выше написанных уравнениях заменить силой во много раз большей, например, центробежной силой, развиваемой в *ультрацентрифугах*.

5 Метод ультрацентрифугирования. Метод основан на измерении скорости смещения $dx|d\tau$ частицы в сторону от оси вращения центрифуги к периферии в особой кювете, содержащей испытуемый золь. При этом величину g заменяют $\omega^2 x$, где ω – угловая скорость, а x – расстояние частицы от оси вращения, тогда уравнение Стокса примет вид

$$6\pi\eta r dx|d\tau = {}^{4}|_{3}\pi r^3 (d - d_o)\omega^2 x. \qquad (25)$$

Экспериментальное определение предельных значений расстояний x_1 и x_2 за определеное время центрифугирования τ позволяет найти значение радиуса частицы r по интегральному выражению уравнения Дж. Стокса (18). Величину смещения ($x_2 - x_1$) определяют по границе раздела между золем и чистой дисперсионной средой с помощью фотографических снимков.

6 Метод диффузии основан на наблюдении за скоростью диффузии коллоидных частиц в золях в особых приборах – диффузиометрах.

Коэффициент диффузии D можно определить, используя уравнение диффузии Эйнштейна

$$\Delta x^2 = 2D\tau, \qquad (26)$$

где τ – время, Δx – диффузионный путь частицы.

Размер частиц можно определить по уравнению диффузии Эйнштейна, устанавливающего взаимосвязь радиуса частиц, вязкости среды

$$r = 7{,}32 \cdot 10^{-18} \cdot T/\eta D. \quad (27)$$

Диффузионный метод определения размера *шарообразных частиц* (его слабость в форме частиц) дает весьма надежные результаты и применяется достаточно широко.

7 Метод осмометрии. С данным методом связан и метод криоскопии. Эти методы применимы в полной мере лишь к истинным растворам. К золям, ввиду ничтожной их молярной концентрации, эти методы не применимы. Для растворов же ВМС эти методы применяются для изучения изменчивости их степени дисперсности, а с ней и структуры.

8 Метод ультрамикроскопии является наиболее применимым и точным. Определение размера частиц (усредненного радиуса r) сводится к подсчету числа частиц n в определенном объеме золя. Массу отдельной сферической частицы можно выразить либо как $^4/_3\pi r^3 d$, либо как $g\upsilon/n$ (где g – масса в граммах всех частиц дисперсной фазы в объеме υ мл), тогда из равенства

$$^4/_3\pi r^3 d = g\upsilon/n \quad (28)$$

можно вычислить радиус частицы

$$r = 0{,}619 \cdot \sqrt[3]{g\upsilon/nd}, \quad (29)$$

число частиц n берут как среднее арифметическое из большого числа определений. Необходимо и точное знание объема υ золя, что достигается различными методами.

Вторая разновидность данного метода основана на определении средних квадратичных сдвигов частиц, осуществляемых ими в результате броуновского движения. Теория данного метода рассматривается при описании броуновского движения.

9 Метод рентгеноструктурного анализа позволяет определить не только размеры, но и структуру дисперсных частиц.

10 Метод электронной микроскопии позволяет судить не только о размерах коллоидных частиц, но и о размерах макромолекул (например, белков), но также и о их детальной форме и тонкой структуре. Этот метод играет исключительно важную роль в различных областях естествознания. Метод позволяет

видеть объекты размером в несколько атомных диаметров и фотографировать мицеллы и молекулы.

Вопросы к главе 2.

1 Описать свойства растворов ВМС.

2 Описать непременные условия длительного существования золей.

3 Дать два пути достижения коллоидной степени дисперсности вещества.

4 Описать основные методы диспергирования при получении дисперсных систем.

5 Методы разбавления и методы конденсации, их сущность и применение.

6 Дать определение механическому методу диспергирования.

7 Метод электрического диспергирования.

8 Метод химического диспергирования.

9 Ультразвуковой метод получения коллоидных систем.

10 Сущность метода замены растворителя. Приведите примеры.

11 Метод конденсации паров. Ответ мотивируйте.

12 Реакции окисления, восстановления, гидролиза и двойного обмена, лежащие в основе получения коллоидных систем.

13 Опишите метод очистки золей при помощи диализа.

14 Электродиализ и его применение для очистки золей от электролитов. Приведите примеры применения этого метода в различных областях практической деятельности человека.

15 Описать сущность метода ультрафильтрации и его разновидностям. Ответ мотивируйте.

16 Описать физические и химические методы конденсации.

17 Описать процесс конденсации путем агрегации частиц и путем рекристаллизации.

18 Описать методы очистки золей и растворов ВМС.

19 Дать описание работы диализатора Грэма.

20 Описать метод ультрафильтрации под вакуумом и под давлением.

21 Дать характеристику определения размера дисперсных частиц методом измерения скорости фильтрации воды.

22 Дать характеристику определения размера дисперсных частиц методом пропрессовывания газа (воздуха).

23 Использование седиментометров для определения скорости
оседания дисперсной фазы гидростатическим способом.

24 Применение уравнения Стокса для нахождения радиуса (размера) частицы в методе ультрацентрифугирования.

25 Привести уравнение диффузии Эйнштейна. Можно ли при помощи данного уравнения определить размер частиц?

26 Опишите метод осмометрии и приведите примеры его применения.

27 Методы рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии и их использование для определения размеров коллоидных частиц.

3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

3.1. Светорассеяние в дисперсных системах

Свет, проходя через любую среду, претерпевает ряд изменений: меняется его интенсивность, спектральный состав, состояние поляризации.

Луч света, попадая на частицы дисперсной фазы, ведет себя различно в зависимости от того, каково соотношение между длиной световой волны луча и размерами частиц. Для случая, когда размеры частиц больше длины световой волны, свет отражается от поверхности частиц под определенным углом по законам геометрической оптики. При этом часть светового излучения может проникать внутрь частиц, испытывать преломление, внутреннее отражение и поглощаться. Такое явление наблюдается в таких грубодисперсных системах, как суспензии.

Для случая, когда размеры частиц меньше длины полуволны падающего света, свет не отражается, а наблюдается дифракционное рассеяние света.

В основе светорассеяния лежит явление дифракции – огибание коллоидных частиц лучами света. При этом имеет место частичное рассеивание света в виде волн, расходящихся во все стороны(рис. 7).

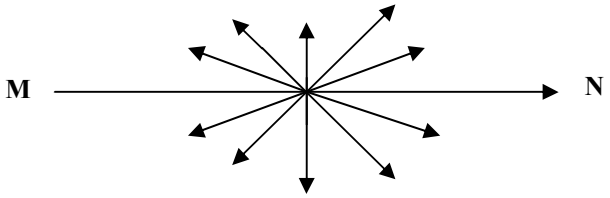


Рис. 7. Рассеяние света частицей, меньшей световой полуволны (схема): MN –направление освещающего луча

В результате рассеяния света каждая частица является источником новых, значительно менее интенсивных (но с той же часто-

той) волн, расходящихся во все направления, т. е. каждое такое препятствие становится источником новых – вторичных волн.

Может происходить изменение интенсивности света при прохождении его через любую среду, которое описывается законом Ламберта – Бера

$$I = I_o e^{\varepsilon C \cdot l},$$

где I_o и I – интенсивность падающего и прощедшего через слой вещества монохроматического излучения; C – концентрация вещества, моль/дм^3;
l – толщина слоя вещества; ε – молярный коэффициент поглощения. Количество поглощенной энергии равно разности $\Delta I = I_o - I$.

Ослабление света может иметь разные причины: рассеяние света на неоднородностях данной среды (преломление и отражение света от крупных частиц – есть частный случай рассеяния), поглощение света с превращением световой энергии в тепловую, поглощение с превращением энергии световых квантов в химическую энергию (фотоэлементы) и в другие виды энергии. Наиболее характерным оптическим свойством дисперсных систем в диапозоне видимой части электромагнитного излучения (световой диапазон) является рассеяние света на коллоидных частицах. Обусловлено это сравнимостью размеров частиц с длиной волны светового излучения.

3.2. Явление опалесценции и эффект Фарадея-Тиндаля

Наиболее характерными оптическими свойствами коллоидно-дисперсных систем являются: явление *опалесценции* и *эффект Фарадея – Тиндаля* в золях и окраска. В основе этих явлений лежит рассеяние и поглощение света коллоидными частицами.

Опалесценция (от слова опал – название известного минерала, камня –самоцвета с молочным отливом) – явление рассеяния света мельчайшими частицами, свойственное преимущественно золям (как жидким, так и твердым), наблюдаемое в *отраженном* свете, т. е. сбоку или на темном фоне. Выражается оно в появлении некоторой мутноватости золя и в смене («переливах») его окраски по сравнению с окраской в проходящем

свете, причем окраска в отраженном свете всегда сдвинута в сторону большей частоты волн видимой части спектра; так, белые золи (например, золь канифоля, золь иодида серебра) опалесцируют голубым цветом. Мутность при опалесценции не следует смешивать с мутностью в простых суспензиях и эмульсиях, которая заметна и в проходящем свете, и природа которой иная. Растворы ВМС опалесцируют слабее, нежели золя золота, серебра, As_2S_3.

Чтобы наблюдать светорассеяние, пучок лучей, сконцентрированных с помощью собирательных линз, пропускают через коллоидный раствор, помещенный в сосуд с плоскопараллельными стенками. Рассматривая этот раствор сбоку, можно видеть в нем светящуюся полосу в форме конуса (*конус Дж. Тиндаля, 1869 г.*). *Эффект Фараде-Тиндаля – явление светорассеяния (дифракции)* совершенно идентичное опалесценции. Светорассеяние отличается от опалесценции только способом его наблюдения; оно заключается в появлении светящегося (точнее – опалесцирующего) конуса при прохождении пучка света через жидкие и газообразные среды с взвешенными в них частицами другого, более плотного вещества коллоидной степени дисперсности, наблюдаемого сбоку из затемненного пространства (рис. 8). Например, появление светящегося конуса в темной пыльной комнате от солнечного света, проникающего снаружи в оконную щель; появление светящихся столбов в воздухе от уличных фонарей и гигантских светящихся полос в воздухе от далеких прожекторов, хорошо видимых в туманные и морозные ночи.

Явлением светорассеяния Рэлей объяснил голубой цвет неба, а индийский ученый Раман – цвет морской воды. Л.И. Мандельштам показал, что рассеянный свет возникает только в оптически неоднородной среде, в этом случае показатель преломления среды меняется от одного участка к другому. Позднее (1908) Смолуховский доказал, что такое нарушение однородности среды может возникнуть в результате теплового движения молекул как местное изменение (флуктуация) плотности.

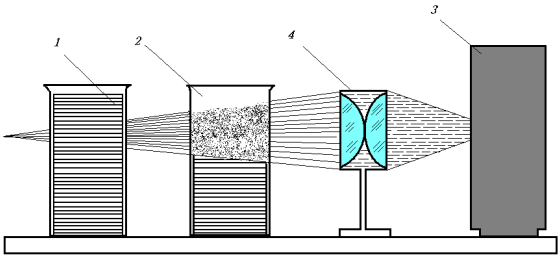


Рис. 8. Эффект Тиндаля:
1 – стакан с раствором NaC1;
2 – стакан с гидрозолем яичного белка;
3 – настольная лампа с футляром; 4 – оптическая линза

Когда длина волны падающего света велика (примерно в 10 раз больше) по сравнению с линейными размерами светорассеивающей частицы, то в этом случае наблюдается дифракция световой волны, вызывающая светорассеяние.

Интенсивность свечения конуса, т. е. интенсивность светорассеяния, зависит от ряда факторов. Теория рассеяния света была разработана в 1871 г. Дж. Рэлеем. Он предложил уравнение, выражающее закон светорассеяния

$$I=I_o k\, n\upsilon^2/\lambda^4, \qquad (30)$$

где I – интенсивность рассеянного света; I_o – интенсивность падающего света; k –константа, зависящая от разности показателей преломления дисперсной фазы и дисперсинной среды; n – число частиц в единице объема, т. е. частичная концентрация золя; υ – объем частицы дисперсной фазы; λ – длина волны падающего света.

Из формулы Рэлея вытекает ряд выводов:

1 Интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна частичной концентрации золя. На этом основано определение концентрации коллоидных растворов в специальных приборах.

2 Интенсивность светорассеяния при прочих равных условиях прямо пропорциональна квадрату объема частиц. Это значит, что истинные растворы, содержащие частицы очень малого объе-

ма, проявляют весьма слабый эффект светорассеяния. Максимум интенсивности рассеянного света наблюдается в коллоидно-дисперсных системах. При дальнейшем увеличении размера частиц светорассеяние уступает место отражению. Эффект Тиндаля является отличительным признаком коллоидной степени дисперсности. По наличию или отсутствию конуса Тиндаля судят о том, является ли данный раствор коллоидным или истинным.

3 Интенсивность светорассеяния обратно пропорциональна четвертой степени длины волны падающего света. Это значит, что лучи с малой длиной волны рассеиваются значительно интенсивнее длинноволновых лучей. Бесцветные коллоидные растворы при боковом освещении обнаруживают голубоватую окраску именно потому, что они рассеивают преимущественно лучи с малой длиной волны (голубые и синие), тогда как длинноволновые лучи (красные и желтые) проходят через раствор, почти не рассеиваясь. Цвет этих лучей мы обнаруживаем, рассматривая коллоидную систему в проходящем свете: проявляется красноватая (иногда с оттенком желтого цвета) окраска. Этим же объясняются знакомые явления природы, как голубой цвет неба и красный цвет восходящего и заходящего солнца. По этим же соображениям для световой сигнализации применяются стекла красного цвета, а для светомаскировки – синего.

Кроме качественного определения коллоидных систем, светорассеяние используется также и для их количественного определения при помощи ультрамикроскопа и нефелометра.

Ультрамикроскоп. Эффект Тиндаля, т. е. дифракционное светорассеяние частицами коллоидной системы, в 1903 г. Р. Зигмонди и Зидентопф использовали для разработки прибора, названного ими ультрамикроскопом, рис. 9, *а, б*. *Ультрамикроскопия* – важнейший метод исследования высокодисперсных систем.

В обычном микроскопе *(а)* луч света проходит через предметное стекло и тубус, а затем попадает в глаз наблюдателя (видны частицы с радиусом больше 200 нм); в ультрамикроскопе *(б)* лучи от источника света концентрируются в осветительной системе и попадают на исследуемый раствор под прямым углом к тубусу, не попадая в глаз. В глаз наблюдателя попадают только

рассеянные коллоидными частицами лучи и на темном фоне видны светящиеся точки, совершающие непрерывное беспорядочное перемещение. С помощью ультрамикроскопа можно наблюдать частицы с радиусом 3–150 нм.

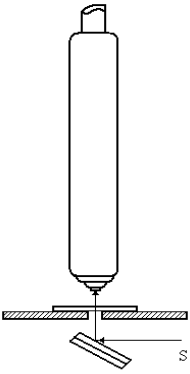


Рис. 9, *а.* Ход лучей в обычном микроскопе

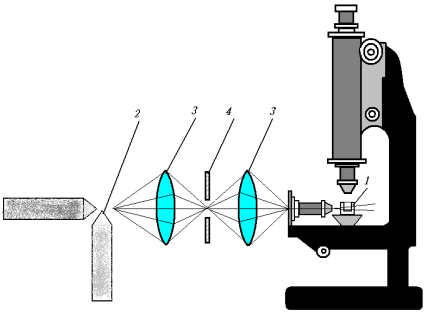


Рис. 9, *б.* Схема ультрамикроскопа:
1 – кювета с исследуемым раствором;
2 –источник света;
3– линзы; 4 – щелевая диафрагма

Ультрамикроскоп позволяет обнаруживать в разбавленном растворе и подсчитать число светящихся частиц (точек) в слое известного объема, и тем самым определить частичную концентрацию золя.

Пользуясь формулой Рэлея, можно экспериментально определить υ (объем частицы), а, следовательно, и r. Метод измерения I интенсивности светорассеяния носит название н е ф е л о м е т р и и (от νεφοζ – гр. туча, облако). Боковое освещение (I_o в формуле Релея) должно быть сильным, чтобы вторичное, весьма слабое дифракционное излучение I, прямо пропорциональное величине I_o, стало заметным.

Нефелометр позволяет определить концентрацию дисперсной фазы, а также степень ее дисперсности. Устройство нефелометра имеет много общего с устройством колориметра (рис. 10), с той лишь разницей, что наблюдение ведется на темном фоне при боковом освещении.

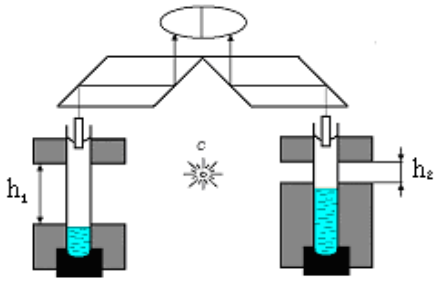


Рис. 10. Схема нефелометра:
C – источник освещения; h_1 и h_2 – ширина щели

Позади двух одинаковых пробирок находится экран с двумя щелями, ширина которых мало изменяется. За экраном находится источник света *C*. В одну из пробирок наливают коллоидный раствор известной концентрации, например C_1, в другую – исследуемый раствор того же вещества, концентрацию которого C_2 хотят определить.

При рассматривании растворов в окуляр в них наблюдается светорассеяние определенной интенсивности. Изменяя ширину щелей, можно добиться в обеих пробирках одинаковой интенсивности светорассеяния, которая наступает при одинаковом числе частиц, рассеивающих свет. Очевидно, толщина слоя раствора определяется шириной щели, обратно пропорциональна его концентрации *C*, на ширину щели h есть величина постоянная

$$C_1 h_1 = C_2 h_2 . \qquad (31)$$

Отсюда, зная C_1, можно вычислить C_2. Явление светорассеяния, наблюдающееся в коллоидных растворах, называют опалесценцией.

Большинство коллоидных растворов (лиофобных золей), в особенности металлических, ярко окрашено в самые разнообразные цвета, начиная от белого (золи канифоли, туман) и кончая совершенно черным (золи золота), со всеми оттенками цветового спектра. Во многих случаях окраска различна и для одного и того же золя (явление дихроизма), смотря по тому, в проходящем или отраженном свете она рассматривается, что связано с явлением опалесценции.

Многим золя присуще явление *полихромии* (многоцветности), что связано со способом его получения, с величиной и формой коллоидных частиц, а также с их избирательной абсорбцией света и светорассеянием. Золи золота имеют красный цвет, если они высокодисперсны (размер частиц $<4\cdot10^{-8}$ м), и синий цвет, если размер частиц $>6\cdot10^{-8}$ м, что связано со сдвигом абсорбции в красную часть спектра.

Интенсивность окраски у золей иногда в сотни и тысячи раз превосходит интенсивность окраски веществ в молекулярных растворах. Красный цвет золя золота заметен при концентрации 0,000001 %.

Яркая и красивая окраска многих драгоценных камней – рубинов, сапфиров, изумрудов, топазов и др. – обуславливается ничтожнейшими количествами примесей тяжелых металлов и их оксидов в состоянии коллоидной степени дисперсности. Так, яркое рубиновое стекло для фонарей получают добавлением к 1000 кг расплавленной массы 0,1 кг коллоидного золота, т. е. соотношение составляет: 10000 : 1.

4. КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

4.1. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

Степень дисперсности системы оказывает большое влияние на ее физические и физико-химические свойства. Молекулярно-кинетические свойства (их интенсивность): броуновское движение, диффузия, диализ, осмотическое давление находятся в прямой (симбатной) зависимости от степени дисперсности. Интенсивность других свойств: скорости седиментации (осаждения), способности к отфильтрованию, мутности находится в обратной (антибатной) зависимости от степени дисперсности. Установлено, что интенсивность некоторых свойств в области коллоидной степени дисперсности имеет свое *максимальное* выражение: окраска, опалесценция, эффект Фарадея-Тиндаля, пластичность, адсорбционные свойства, каталитическое действие (рис. 11). Ряд свойств дисперсных систем меняется скачками (рис. 11).

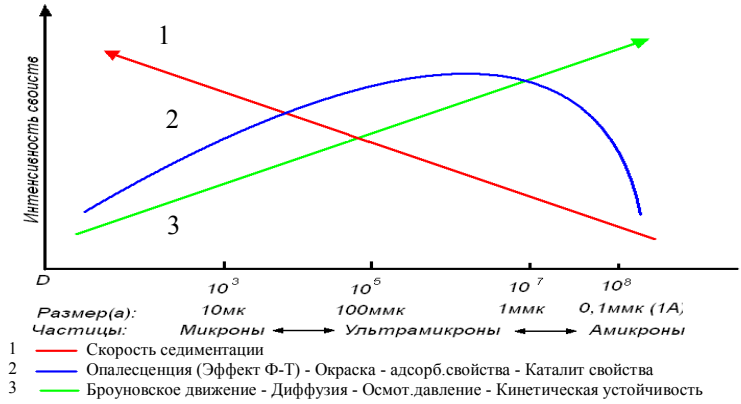


Рис. 11. Зависимость интенсивности свойств от степени дисперсности

Свойства, характерные для всех дисперсных систем – как золей, суспензий и эмульсий, в т. ч. и для молекулярных растворов, являющихся функцией дисперсности удобно подразделить на две категории: молекулярно-кинетические (обусловленные хаотичным тепловым движением частиц) и оптические свойства, обусловленные явлением светорассеяния.

Свойства золей и растворов ВМС (рис.11), выражены значительно (в сотни и тысячи раз) слабее, чем у истинных растворов. Однако экспериментально все же можно показать общность этих свойств у всех растворов – и коллоидных, и молекулярных. Такие свойства, как диффузия и осмотическое давление, вопреки мнению Грэма, присущи и коллоидным растворам.

4.2. Броуновское движение

В 1827 г. английский ботаник Р. Броун заметил и подробно описал беспорядочные колебательные движения растительной пыльцы, характерные для любых суспензий и эмульсий органических и неорганических веществ с $D \approx 10^6$ м$^{-1}$. С помощью оптических методов удалось увидеть движение отдельных коллоидных частиц, что подтвердило молекулярно-кинетическую теорию строения вещества.

Гуи (1888) и Экснер (1900) высказали мысль о том, что броуновское движение имеет молекулярно-кинетическую природу, т. е. является следствием теплового движения.

Молекулярно-кинетическая теория броуновского движения подтверждена экспериментальными работами Ж. Перрена, Т. Сведберга, Р. Зигмонди, Б.В. Ильина и других, а теория движения была развита А. Эйнштейном и М. Смолуховским (1905).

Наблюдаемое зигзагообразное поступательное движение коллоидных частиц в плоскости поля зрения и в объеме раствора с повышением степени дисперсности становилось интенсивнее. Интенсивность броуновского движения для частиц одного и того же размера изменяется в зависимости от температуры и вязкости среды η: с повышением температуры, как и для движения обычных газовых и растворенных молекул, она возрастает, а с повы-

шением вязкости ослабевает, и наоборот. Для аэрозолей (пылей) наблюдается значительно большая интенсивность движения. Концентрация раствора оказывает небольшое влияние.

Броуновское движение, как и молекулярное вечно и порождено молекулярным движением. Под действием беспорядочных ударов молекул растворителя, частицы дисперсной фазы совершают беспорядочные движения. Крупные частицы механических взвесей испытывают удары бесчисленного числа молекул, которые уравновешиваются и они кажутся неподвижными. С уменьшением размеров частиц наблюдаем их колебательные движения, поскольку удары со всех сторон не уравновешиваются. Размеры коллоидных частиц золей и макромолекулы ВМС в десятки и сотни раз превышают размеры энергично «налетающих» на них молекул, испытывая односторонние (в какое-то мгновение) удары, что и приводит к хаотическому зигзагообразному броуновскому движению таких частиц (рис. 12, *а*).

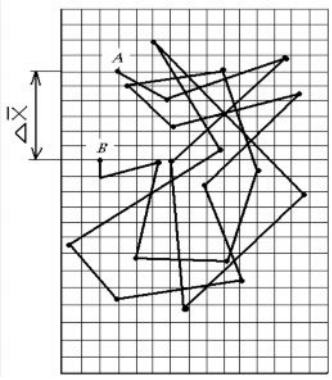


Рис.12, *а*. Схема броуновского движения:

зависимость $\overline{\Delta \tilde{o}}$ *среднего сдвига от времени*

Количественная сторона броуновского движения устанавливает диалектическое единство с обычным молекулярным движением и дана в математических уравнениях. Действительный путь броуновского движения, как и при молекулярном движении частицы, проследить невозможно, поскольку в каждую секунду коллоидная частица испытывает десятки и сотни миллионов ударов молекул среды, и проследить такое число изменений пути человеческому глазу невозможно (глаз улавливает их не более 10). Мы наблюдаем лишь какое-то суммарное движение, что заставило ввести в теорию броуновского движения вместо средней квадратичной скорости для газовых молекул понятие

средний сдвиг (смещение) $\pm\Delta x$, представляющий собой проекцию расстояния между двумя положениями частиц А и В за время τ двух смежных наблюдений (рис. 12, *а*). Хаотическое движение частицы охватывает определенный объем пространства, увеличивающийся во времени. В горизонтальной плоскости он соответствует возрастающей площади, пропорциональной квадрату среднего сдвига $\Delta\bar{x}^2$. Как показал А. Эйнштейн, среднее значение квадрата смещения частицы $\Delta\bar{x}^2$, вычисленное из большого числа измерений среднего смещения Δx за промежуток времени τ, можно найти из уравнения

$$\frac{\Delta\bar{x}^2}{\tau} = \frac{RT}{3\pi N_A \eta r} \quad . \tag{32}$$

Это и есть основное уравнение броуновского движения.

Зависимость среднего смещения частицы $\Delta\bar{x}$ за время τ от коэффициента диффузии D выражается в виде уравнения

$$\Delta\ddot{x}^2 = 2D\tau \quad \text{или } \Delta x = \sqrt{2D\tau} \quad . \tag{33}$$

Коэффициент диффузии D равен следующей величине:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad , \quad k = R|N_A, \text{ поэтому получим } D = \frac{RT}{N_A 6\pi r\eta} \, , \tag{34}$$

где R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; N_A – число Авогадро; η – коэффициент вязкости дисперсионной среды; r – радиус частиц, k – постоянная Больцмана (k=1,38·10^{-23} Дж/К); f – коэффициент трения для растворенных молекул (Н·с/м). Дж. Стокс показал, что для сферической частицы

$$f = 6\pi\eta r. \tag{35}$$

Отношение двух противоположных величин – кинетической энергии (kT) молекулы и вязкости η определяет насколько легко частица растворенного вещества диффундирует в растворе.

Рассмотрим пример.

Оценить, например, коэффициент диффузии сферической частицы радиусом 1,5·10^{-9} м в воде при 300 К. Для этого записывают исходные данные: k=1,38·10^{-23} Дж/К, T= 300 К, η=1·10^{-3} Н·с/м^2, r=1,5·10^{-9} м. Тогда по уравнению

$$D=\frac{(1{,}38\cdot10^{-23}\ Äæ\ /\ Ê)(300Ê)}{6\pi(0{,}001Í\cdot ñ/ì^2)(1{,}5\cdot10^{-9}\ ì)}=1{,}46\cdot10^{-10}\ \text{Дж·м/(Н·с)}.$$

Так как 1 Дж= 1 Н·м, то D= $1{,}46\cdot10^{-10}$ м^2/с.

Подставляя значения D из уравнения (30) в уравнение (29), и решают его относительно Δx, получив основное уравнение броуновского движения, решенное относительно Δx.

$$\overline{\Delta x}=\sqrt{\frac{2RT\tau}{N_o 6\pi\eta r}}=\sqrt{\frac{RT\tau}{N_o 3\pi r\cdot\eta}}=3{,}8\cdot10^{-9}\sqrt{\frac{T\tau}{\eta r}}\ . \qquad (36)$$

Согласно уравнению (33) среднее квадратичное смещение прямо пропорционально квадратному корню из абсолютной температуры, времени наблюдения и обратно пропорционально квадратному корню из вязкости среды и радиуса частицы.

Из приведенного уравнения броуновского движения вытекают частные соотношения:

$$1.\ \left|\frac{\Delta\overline{x^2_1}}{\Delta\overline{x^2_2}}\right|_{T\eta r}=\frac{\tau_1}{\tau_2}\qquad 2.\ \left|\frac{\Delta\overline{x^2_1}}{\Delta\overline{x^2_2}}\right|_{T\tau r}=\frac{\eta_2}{\eta_1}\qquad 3.\ \left|\frac{\Delta\overline{x^2_1}}{\Delta\overline{x^2_2}}\right|_{T\eta\tau}=\frac{r_2}{r_1}, \qquad (37)$$

третье соотношение интересно тем, что дает возможность определить размеры дисперсных частиц путем опытного измерения лишь средних сдвигов $\overline{\Delta x_1}$ и $\overline{\Delta x_2}$ двух дисперсных систем с одной и той же дисперсионной средой, при одной и той же температуре и одинаковом времени наблюдения при условии, что размеры части стандартной системы известны. Эти выводы подтверждены экспериментально.

Уравнение (32) позволяет сделать такое определение для данной системы и непосредственно

$$r=14{,}4\cdot10^{-18}\frac{\mathrm{T}\tau}{\eta\overline{\Delta x^2}}\ . \qquad (38)$$

Таким образом, этот метод определения размера коллоидных частиц и степени дисперсности сводится к измерению среднего смещения $\overline{\Delta x}$ за время τ, т. к. нахождение прочих величин – вязкости среды η и температуры T – не представляет

трудностей. Значение $\overline{\Delta x^2}$ определяют как среднее арифметическое

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{\Delta \bar{x}^2_1 + \Delta \bar{x}^2_2 + \ldots + \Delta \bar{x}^2 n}{n}, \qquad (39)$$

где n – число отдельных измерений, производимых с помощью ультрамикроскопа; оно должно быть очень большим (порядка нескольких сотен).

Изучение интенсивности броуновского движения привело к следующей классификации дисперсных частиц.

1 *Макроны* – частицы грубодисперсных суспензий и эмульсий с размерами $\alpha > 4 \cdot 10^{-6}$ *м*; эти частицы не обнаруживают заметного броуновского движения.

2 *Микроны* – частицы более тонких суспензий и эмульсий с размерами $\alpha \approx 4{,}0 \div 0{,}2 \cdot 10^{-6}$ *м*; частицы проявляют слабое броуновское движение, видимое в обыкновенный микроскоп.

3 *Ультрамикроны* (субмикроны) – частицы, свойственные коллоидным системам и растворам ВМС с размерами $\alpha \approx 200 \div 2 \cdot 10^{-9}$ *м*; частицы совершают энергичное броуновское движение, видимое только в ультрамикроскоп.

4 *Амикроны* – частицы, свойственные низкомолекулярным системам с размерами $\alpha < 2 \cdot 10^{-9}$ *м*. Эти частицы совершают энергичное броуновское движение, переходящее в типичное молекулярное, не уловимое и в ультрамикроскоп.

Диалектическое единство дисперсных систем позволило распространить кинетическую теорию газов не только на молекулярные растворы (в теории Вант-Гоффа), но и на коллоидные растворы (золи) и даже на более грубые взвеси.

Изучение броуновского движения позволило Перрену и математику Ланжевену экспериментально определить число Авогадро N_A.

4.3. Диффузия и флуктуация

Частицы коллоидной системы находятся в непрерывном хаотическом (молекулярно-кинетическом) движении. Молеку-

лярно-кинетическое движение приводит к случайным смещениям: от мест с большей концентрацией к местам с меньшей концентрацией.

Следует отметить, что частицы в растворе распределены неравномерно – у дна сосуда их больше, чем в поверхностном слое. Вследствие этого, число смещений частиц снизу вверх будет больше, нежели число смещений сверху вниз. Этот процесс выравнивания концентрации частиц, ионов, молекул будет происходить самопроизвольно за счет их беспорядочного теплового движения и получил название *диффузии.*

Диффузия как самопроизвольный процесс выравнивания концентраций является результатом молекулярного (для газов и молекулярных растворов) и броуновского (в коллоидных растворах) движения для всех дисперсных систем, подчиняется закономерностям, установленным Фиком для газов, и описывается двумя его законами.

Первый закон Фика гласит: *скорость диффузии* $\frac{dm}{d\tau}$ *прямо пропорциональная площади S, через которую происходит диффузия, и градиенту концентрации* $\frac{dC}{dx}$. Закон имеет следующее математическое выражение:

$$\frac{dm}{d\tau} = -DS\frac{dC}{dx}, \qquad (40)$$

где dm – масса вещества (в молях или граммах), продиффундировавшая за бесконечно малое время $d\tau$ через площадь S; dC/dx – изменение концентрации на бесконечно малом отрезке диффузионного пути dx, иначе называемое градиентом концентрации; D – коэффициент диффузии, характерный для данной дисперсионной системы. Коэффициент диффузии показывает количество вещества, диффундирующего в единицу времени (за 1 с) через единицу площади (1 м^2) при градиенте концентрации, равном единице. В процессе диффузии изменяется как концентрация, так и градиент концентрации. Поэтому следует знать и скорость

изменения концентрации во времени, т. е. производную $dC/c\tau$, что возможно, используя второй закон Фика

$$\frac{dC}{d\tau} = D\frac{d^2C}{dx^2}. \qquad (41)$$

Используя закон Стокса, Эйнштейн нашел зависимость коэффициента диффузии D от вязкости среды и радиуса частиц

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi r\eta}. \qquad (42)$$

Диффузионный метод определения размеров частиц дает весьма надежные результаты. Значение r частиц можно вычислить на основании уравнения (34).

Флуктуация – это молекулярно-кинетическое явление, представляющее собой самопроизвольное отклонение плотности, концентрации, давления, температуры от их среднего равновесного значения (это явление "противоположное" диффузии). Если при диффузии происходит самопроизвольное рассеяние частиц и выравнивание концентрации, то при флуктуации, наоборот, происходит нарушение концентрации и сгущение частиц.

4.4. Гипсометрическое распределение дисперсных частиц

Закон Лапласа. Воздух, взятый в небольшом объеме, представляет собой поликомпонентную, гомогенную систему. Однако воздух, взятый в целом (как атмосфера) или в виде высокого вертикального столба, теряет свою однородность не только по физическим свойствам, но даже и по составу. Чем на большей высоте взят слой воздуха, тем меньше его плотность и давление, а также тем меньше в нем по процентному составу более тяжелых его компонентов – кислорода, диоксида углерода, и тем больше легких компонентов – азота, гелия, водорода. Причина неравномерного распределения плотности и давления воздуха с высотой заключается в том, что силы земного притяжения заставляют молекулы воздуха падать на земную поверхность, в то время как силы, обусловленные поступательным молекулярным

тепловым движением, заставляют молекулы воздуха распространяться одинаково во все стороны.

В результате в системе устанавливается динамическое равновесие, характеризуемое закономерным распространением с высотой числа молекул, следовательно, и плотности, и давления воздуха. Решающую роль в распределении играет масса отдельной молекулы *m* или, иначе, молекулярная масса компонента М: чем меньше *m* и *M*, тем скорость таких молекул больше и тем на большую высоту они будут подниматься. Вполне строгая закономерность такого гипсометрического (т. е. связанного с высотой воздушного столба *h*) или барометрического (т. е. связанного с изменением давления *p*) распределения описана французским математиком *Лапласом.* Формула *Лапласа* имеет вид

$$\ell n \frac{\delta_i}{\delta} = \frac{Mhg}{RT}, \qquad (43)$$

где p_o – давление на уровне моря; p – давление на высоте h;
M – условная молярная масса воздуха.

Эта формула нашла большое применение в альтиметрии (лат. Altum-высота + метр – высотомер); в этом случае h выражают в метрах и определяют по уравнению

$$h = \frac{RT}{Mg} 2{,}31 \mathrm{g} \frac{p_o}{p} = 18400 \, 1\mathrm{g} \, \frac{p_o}{p}, \qquad (44)$$

(предполагается, что $t = 0\ ^0$C. В зависимости от средней температуры – у земной поверхности на высоте h – в это уравнение вносятся соответствующие поправки).

4.5. Уравнение Лапласа-Перрена

Ж. Перрен на основе идеи о глубокой общности кинетических свойств сделал несколько полезных выводов. Он, сравнивая поведение любых дисперсных частиц с поведением молекул, предположил, что закон Лапласа о гипсометрическом (т. е. связанном с высотой воздушного столба) распределении молекул в воздушной и, вообще, в газовой среде должен распространяться не только на молекулы в растворах (как следствие теории растворов Вант-Гоффа), но и на

коллоидные частицы в золях и даже на более грубодисперсные частицы в обычных суспензиях. Золи и суспензии имеют более крупные частицы, нежели молекулы газов и обнаруживают заметную разность в концентрации уже с небольшим изменением высоты столба, что он и подтвердил экспериментально. Для этого в формулу Лапласа были введены следующие изменения:

1 отношение p_o/p заменено отношением числа частиц в одинаковых объемах (т. е. иначе говоря, отношением концентраций $\frac{n_1}{n_2}=\frac{c_1}{c_2}$) на соответствующих высотах h_1 и h_2;

2 M (молярная масса воздуха) заменено равновеликим ему выражением $m\mathrm{N_A}$, где m – масса частицы, а $\mathrm{N_A}$ – число Авогадро;

3 внесена поправка на потерю в массе частиц, взвешенных в жидкости, по закону Архимеда $d - d_o$, где d – плотность дисперсной фазы, а d_o – плотность дисперсионной среды. Получающееся уравнение

$$2{,}3\ \ell\mathrm{g}\frac{n_1}{n_2}=\frac{mN_Ag}{RT}\cdot\frac{d-d_o}{d}(h_1-h_2) \qquad (45)$$

дает возможность экспериментально определить $\mathrm{N_A}$

$$\mathrm{N_A}=2{,}3\ell\mathrm{g}\frac{n_1}{n_2}\cdot\frac{RT}{gm\Delta h}\cdot\frac{d}{d-d_o}. \qquad (46)$$

Полагая, что опыт ведется при комнатной температуре, равной 20 °С =293 К, после подстановки численных значений констант R =8,31·10^7; g=981 см/с^2) получим

$$\mathrm{N_A}=5{,}71\cdot10^7\ell\mathrm{g}\frac{n_1}{n_2}\cdot\frac{d}{(d-d_o)m\Delta h}. \qquad (47)$$

Определение d и d_o не представляет трудностей, а масса частицы может быть вычислена по уравнению $m = {}^4/_3\pi r^3 d$. Количество частиц определяли под микроскопом, изменение высоты столба суспензии (изменение уровня) на котором производили счет частиц, т. е. величину Δh определяли при помощи микрометрического винта микроскопа. Число Авогадро по Перрену равно 6,2·10^{23}, что близко к его современному значению 6,02·10^{23}, найденному более совершенными методами.

4.6. Осмотическое давление в коллоидных системах

А. Нолле в 1748 г. наблюдал переход растворителя через мембрану из разбавленного раствора в более концентрированный раствор. Процесс односторонней диффузии был назван осмосом (рис. 12, *б*).

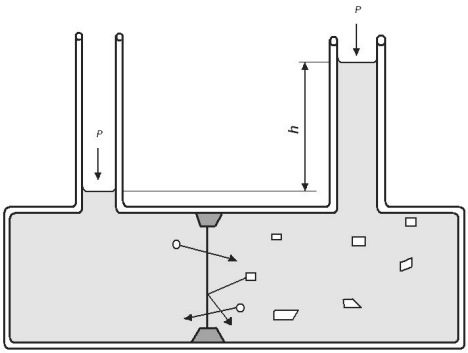


Рис. 12, *б*. Прибор для демонстрации осмотического давления: кружки – молекулы растворителя; четырехугольники – молекулы растворенного вещества

Для истинных и коллоидных растворов характерно, подобно газовому давлению, *коллигативные свойства растворов (диффузия, осмос и др.)*, т. е. зависящие только от числа свободно движущихся частиц – молекул и ионов. Осмотическое давление зависит также от числа частиц, находящихся в коллоидном растворе. В единице объема золя, при одной и той же массовой концентрации коллоидного и истинного растворов, число коллоидных частиц меньше, по сравнению с числом частиц истинного раствора, поскольку размеры коллоидных частиц больше.

Поэтому осмотическое давление коллоидных растворов ничтожно мало.

Для идеальных или разбавленных растворов, а с некоторыми оговорками и для коллоидных растворов, в которых взаимодействием частиц можно пренебречь, осмотическое давление

подчиняется правилу Вант-Гоффа (для идеальных растворов низкомолекулярных веществ осмотическое давление находим из уравнения)

$$p = cRT = \frac{mRT}{Mv}, \qquad (48)$$

где v –объем растворителя. Для идеальных растворов уравнение (48) можно записать и так

$$p = nRT \quad \text{или} \quad p = \acute{\imath}cRT, \qquad (49),$$

где $\acute{\imath}$ – изотонический коэффициент для электролитов; p – осмотическое давление золя; n –количество коллоидных частиц (в кмоль) в V л золя. В разбавленных растворах осмотическое давление оказывается выше, что можно объяснить сольватацией (связыванием или присоединением к молекуле полимера определенного количества молекул растворителя) высокополимера. Уравнение (49) с учетом поправок запишется так

$$p = \frac{mRT}{M(v - mb)}, \qquad (50),$$

где b – поправка на объем связанной воды.

Осмотическое давление 1 % раствора золя золота равно 551 мм.рт.ст., в то время как раствор сахарозы той же концентрации имеет осмотическое давление 0,342 мм.рт.ст.

Для гидрозоля As_2S_3 даже с наивысшей для него массовой концентрацией в 1 %, осмотическое давление равно всего лишь 0,026 мм.рт.ст. – против 569 мм.рт.ст. – для раствора тростникового сахара и 7,7 мм.рт.ст. – для раствора желатины (представителя высокомолекулярных соединений) с такой же массовой концентрацией (1 %). Количественную зависимость между величинами p, числом частиц в единице объема n и средним радиусом частицы r, а, следовательно, и степенью дисперсности D и массовым количеством диспергированного в единице объема раствора можно выразить следующей формулой:

$$^4/_3\pi r^3{}_1 dn_1 = {}^4/_3\pi r^3{}_2 dn_2, \qquad (51)$$

из данного выражения следует

$$r^3{}_1 n_1 = r^3{}_2 n_2. \qquad (52)$$

Поэтому

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \frac{D_1^3}{D_2^3}, \qquad (53)$$

т. е. *осмотическое давление коллоидных растворов обратно пропорционально кубу радиуса (или диаметра а) частиц и, следовательно, прямо пропорционально кубу степени дисперсности.*

Следовательно, даже небольшое изменение в размерах частиц дисперсных систем влечет за собою весьма значительные изменения в осмотическом давлении. Так, при увеличении размера частиц в 2 раза осмотическое давление падает в 8 раз при той же концентрации. Зависимость между *p* и *D* для ряда случаев при изменении их концентрации, осмотическое давление изменяется не прямо пропорционально, как это следует из правила Вант-Гоффа, а значительно сильнее или слабее. Это объясняет агрегативную неустойчивость, т. е. их склонность с увеличением концентрации к *агрегации* (слипанию), а с уменьшением концентрации – к *дезагрегации*.

Третья особенность осмотического давления заключается в аномальной зависимости его от температуры: с повышением абсолютной температуры осмотическое давление растет не по прямой, как следует из правила Вант-Гоффа, а по своеобразно быстро восходящей кривой, а с понижением оно аномально падает и при том по иной, нисходящей, кривой (рис. 13).

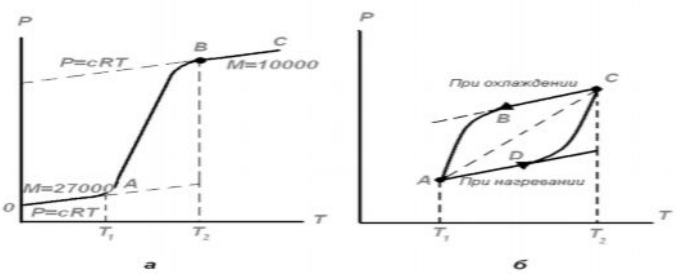


Рис. 13. Зависимость осмотического давления от температуры:
а – зависимость Р для желатины;
б – гистерезес осмотического давления

Такая особенность связана с процессами структурирования и деструктурирования, которые рассмотрим при изучении ВМС.

Четвертая особенность осмотического давления рассматриваемых систем заключается в своеобразном влиянии на него присутствия в этих системах примесей посторонних низкомолекулярных веществ, причем в этом случае осмотическое давление не является аддитивной величиной, что имеет место в разбавленных растворах низкомолекуляных веществ.

Экспериментально осмотическое давление золей можно измерить в приборах, так называемых *осмометрах* (рис. 14).

На рис. 14 приведен прибор осмометр, который применяется для определения осмотического давления статическим методом.

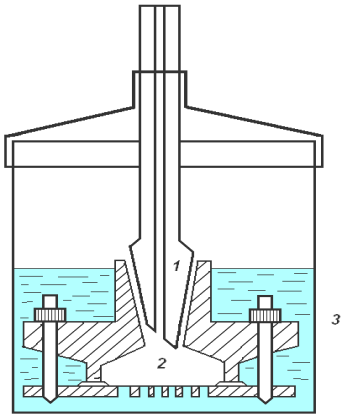


Рис. 14. Осмометр для определения осмотического давления статическим методом:
1 – отверстие для наливания раствора;
2 – камера с раствором;
3 – сосуд с чистым растворителем

В осмометре мембрана из целлофана или какого-нибудь другого материала плотно закрепляется на специальном пористом диске. Изучаемый золь объемом 2–3 мл находится над мембраной, а растворитель – под мембраной, заполняя часть резервуара 3. Капилляр 4 и верхняя часть резервуара заполняются толуолом (метилбензолом). Манометр 5 позволяет задавать практически любую разность давлений между коллоидным раствором и растворителем.

Для отсчета берут разность давлений в манометре, при которой уровень толуола в капилляре остается постоянным в течение длительного промежутка времени. В этом случае осмотическое давление золя компенсируется внешним давлением. Все измерения осмотического давления следует проводить при постоянной температуре. Осмотическое давление в манометре измеряют в сантиметрах водяного столба и при 25 °С вычисляют по формуле

$$p = \frac{2{,}53 \cdot 10^5}{M} C, \qquad (50)$$

где C – концентрация золя или ВМС, выраженная в *г* на 100 *мл*; M – молекулярная масса.

Пример: Растворить 1 *г* белка в 100 *мл* воды (C=1) при 25 °С, молекулярная масса белка M=10000, то осмотическое давление p раствора будет равно

$$p = \frac{2{,}53 \cdot 10^5 \cdot 1{,}0}{10000} = 25{,}3 \text{ см } H_2O.$$

4.7. Мембранное равновесие Доннана

При детальном изучении осмотического давления коллоидных растворов установлено, что даже при использовании в качестве внешней жидкости ультрафильтрата этого же золя, получены результаты, которые не соответствуют теоретическим. Осмотическое давление, определенное экспериментально, было больше теоретического и в ряде случаев не зависило от концентрации коллоида или же изменялось непропорционально его концентрации. Основная причина отклонений кроется в особом равновесии электролитов, устанавливающемся в присутствии частиц (или ионов), не способных проникать через полупроницаемую мембрану.

Впоследствии явление неравномерного распределения какого-нибудь электролита по обе стороны полупроницаемой мембраны под влиянием коллоидного электролита получило

название *мембранного равновесия Доннана.* Теория мемранного равновесия открыта Доннаном в 1911 г.

Для выяснения природы мембранного равновесия проводят следующий опыт. Берется сосуд и разделяют его на две части полупроницаемой мембраной, способной свободно пропускать ионы электролита, но задерживать коллоидные частицы. В одну часть сосуда помещают раствор высокомолекулярного электролита (белка) концентрации C_1, например, в виде соли с обобщенной формулой $RC\ell$, способной полностью диссоциировать по уравнению

$$RC\ell \leftrightarrows R^+ + C\ell^-,$$

где R^+ – микрокатион высокомолекулярного электролита, не способный диффундировать через полупроницаемую мембрану.

В другую часть сосуда помещают раствор низкомолекулярного электролита, имеющего одноименный ион ($C\ell^-$) с первым электролитом, например, $NaC\ell$. Оба иона – катион натрия и хлорид-анион могут свободно проходить через мембрану. Начальное состояние системы может быть представлено следующей схемой:

Начальное состояние системы

Внутренний раствор			Внешний раствор	
I		мембрана	II	
$[R^+]$	$[C\ell^-]$	‖	$[Na^+]$	$[C\ell^-]$
C_1	C_1	‖	C_2	C_2

На данной схеме буквами C_1 и C_2 обозначены начальные концентрации соответствующих ионов золя и электролита.

Некоторый промежуток времени идет процесс выравнивания концентраций ионов. Следует отметить, что ионы натрия и хлора распределяются по ту и другую сторону мембраны неравномерно. Перемещение ионов закончится установлением динамического равновесия, т. е. количество, перешедших в единицу времени в обе стороны будет одинаково.

Обозначив через x количество ионов Na^+ и $C\ell^-$, перешедших из правой половины сосуда в левую половину, состояние равновесия по обе стороны мембраны определяется условием электронейтральности, и его можно представить следующим образом:

Конечное состояние системы (равновесие)

Внутренний раствор				Внешний раствор	
I				II	
			Мембрана		
$[R^+]$	$[C\ell^-]$	$[Na^+]$	▌	$[Na^+]$	$[C\ell^-]$
C_1	(C_1+x)	x	▌	(C_2-x)	(C_2-x),

где x не равняется $^1/_2C_2$, как этого следовало ожидать. Распределение ионов хлорида натрия по обе стороны мембраны не будет равномерным. Ионы, свободно диффундирующие через мембрану, должны рапределятся так, чтобы произведение концентраций их в обеих частях сосуда было одинаковым, т. е.

$$(C_1 + x)x = (C_2 - x)^2. \qquad (51)$$

Решая это уравнение относительно x , получают:

$$x = C^2_2/ C_1 + 2C_2. \qquad (52)$$

Уравнение (52) и есть уравнение Доннана.

Доля электролита $NaC\ell$, которая перешла из правой части сосуда в левый, будет равна

$$x / C_2 = C_2 / C_1 + 2C_2 \qquad (53)$$

Если концентрация электролита велика по сравнению с концентрацией коллоида, т. е. при условии $C_2 \gg C_1$, то

$$\frac{\tilde{o}}{\tilde{N}_2} \approx \frac{1}{2}. \qquad (54)$$

В этом случае электролит $NaC\ell$ распределяется поровну по обе стороны мембраны. Этот вывод имеет чрезвычайно важное практическое значение, т. к. экспериментально определенное осмотическое давление золя наиболее близко к расчетному. Следовательно, наиболее точные значения осмотического давления золя могут получиться при избытке электролита в ультрафильтрате.

Если концентрация электролита очень мала по сравнению с концентрацией коллоида $C_2 \ll C_1$, то

$$\frac{\tilde{\delta}}{\tilde{N}_2} \approx 0, \qquad (55)$$

т. е. электролит практически не переходит из правой половины сосуда в левую. Распределение электролита $NaC\ell$ при различных соотношениях между $NaC\ell$ и $RC\ell$ дано в табл. 5.

Таблица 5

Распределение электролита $NaC\ell$ при различных соотношениях между концентрациями $NaC\ell$ и $RC\ell$

C_1	C_2	$^{x}/C_2$	$C_2 - x\ /x$
0,01	1,00	0,497	1,01
0,10	1,00	0,476	1,1
1,00	1,00	0,380	2,0
1,00	0,10	0,083	11,0
1,00	0,01	0,10	99,0

Из табл. 5 следует, что при C_2/C_1=100 хлорид натрия практически поровну распределяется по обе стороны полупроницаемой мембраны. Если соотношение C_2/C_1 = 0,01, то 99 % хлорида натрия остается в правом отделении и только 1 % его переходит к коллоидному раствору.

Доннановское равновесие имеет очень большое значение для понимания и теоретического обоснования целого ряда явлений: осмотического давления лиофобных коллоидов и растворов высокомолекулярных соединений, отрицательной адсорбции ионов, явлений набухания, а также различных физиологических процессов.

4.8. Метод седиментации

Метод седиментации позволяет определить удельную поверхность порошкообразных веществ, а также наиболее вероятный радиус диспергированных частиц.

На коллоидные частицы золя в растворе действуют две силы – силы тяжести, под действием которых частицы данного вещества оседают, и силы диффузии, под влиянием которых частицы стремятся переместиться из области больших в область меньших концентраций, т. е. к равномерному распределению в объеме.

Процесс оседания частиц под воздействием силы тяжести носит название *седиментации* (от лат. sedimentum – оседание). В зависимости от преобладания тех или иных сил в системе наблюдается осаждение частиц дисперсной фазы (под влиянием сил тяжести) или (в случае преобладания сил диффузии) выравнивание концентрации во всем объеме системы. Сила трения f шарообразных частиц с радиусом r при их падении в жидкость с вязкостью η равна

$$f = 6\pi\eta r u_o .$$

Эффективную массу G этих частиц найдем из уравнения:

$$G = {}^4/_3\pi r^3 (d-d_o)g .$$

Постоянная скорость оседания достигается при равенстве $f=G$, тогда

$$6\pi\eta r u_o = {}^4/_3\pi r^3 (d-d_o)g.$$

Скорость оседания частиц зависит не только от их размера, но и от разности в плотностях вещества дисперсных частиц d и вещества дисперсионной среды d_o, т. е. $d-d_o$, а также от вязкости этой среды η и, с учетом приведенных выше уравнений, математически выражается

$$u_o = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (d - d_o) g}{\eta}, \qquad (56)$$

где u_o – скорость оседания частиц; r – радиус частиц; $d - d_o$ – плотности диспергированного вещества (d) и растворителя (d_o); η – вязкость среды, g – ускорение силы тяжести.

Из уравнения (56) видно, что с большей скоростью оседают более крупные частицы. Например, частицы серебра оседают в воде на 0,01 м

при $r=1\cdot10^{-4}$ м за 0,05 с;

при $r=1\cdot10^{-6}$ м –за 500 с;

а при $r=1\cdot10^{-8}$ м – за 58 сут.

Диффузия мелких частиц протекает с большей скоростью и замедляется с увеличением их размера. Если степень дисперсности вещества мала (радиус частиц больше $2 \cdot 10^{-9}$ *м),* то частицы не совершают броуновского движения, следовательно, их способность к диффузии равна нулю. В данном случае сила тяжести значительно преобладает над силами диффузии.

Если в системе силы тяжести полностью уравновешены силами диффузии, наступает так называемое *седиментационное равновесие*, которое характеризуется равенством скоростей седиментации и диффузии. При этом через единицу поверхности сечения в единицу времени проходит вниз столько же оседающих частиц, сколько их проходит вверх с диффузионным потоком. Седиментационное равновесие наблюдается не только в коллоидных растворах, но и в молекулярно-дисперсных системах. Это равновесие характеризуется постепенным уменьшением концентрации частиц в направлении от нижних слоев к верхним. Распределение частиц в зависимости от высоты столба жидкости подчиняется гипсометрическому (или барометрическому) закону Лапласа в применении к золям.

При увеличении высоты столба золя в арифметической прогрессии концентрация частиц убывает в геометрической прогрессии.

Математически этот закон выражается в виде уравнения

$$h = \frac{RT \ln \frac{C_1}{C_2}}{Mg}, \qquad (57)$$

где C_1 – концентрация дисперсной системы на исходном уровне;

C_2 – концентрация этой системы на высоте h;

M – молекулярная масса вещества;

g – ускорение силы тяжести.

Седиментационное равновесие для системы с разнообразной степенью дисперсности приведено в табл. 6.

Таблица 6

Седиментационное равновесие

Раздробленное вещество	Диаметр частиц, м	Высота, на которой частичная концентрация убывает в два раза, м
Кислород……..	$2{,}7\cdot10^{-11}$	5 000
Тонкодисперсный золь золота……..	$1{,}86\cdot10^{-9}$	0,215
Золь золота средней дисперсности……..	$8{,}35\cdot10^{-9}$	0,025
Грубодисперсный золь золота……..	$1{,}86\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-5}$

Определив скорость оседания частиц дисперсной фазы, можно рассчитать размер частиц, т. е. их степень дисперсности. Размер радиуса дисперсной частицы можно определить из уравнения

$$r = 6{,}78\cdot10^{-2}\sqrt{\frac{V_n}{d-d_o}}\,. \qquad (58)$$

Седиментация частиц коллоидной степени дисперсности под действием силы тяжести происходит медленно, поэтому для его ускорения применяют ультрацентрифуги, при помощи которых и были определены размеры частиц в некоторых коллоидах, а также молекулярные массы большого числа полимерных соединений. В табл. 7 приведены молекулярные массы белковых веществ, определенные с помощью ультрацентрифугирования.

Суспензии и эмульсии с размером частиц 10^{-6} –$2\cdot10^{-4}$ м изучают простыми методами седиментации в так называемых седиментометрах. На рис.6 показана схема седиментометра Фигуровского. В этом приборе к упругому стеклянному (или кварцевому) стержню *1* прикреплена на стеклянной нити *2* чашечка *3*, на которой по мере оседания накапливается осадок суспензии. С помощью микроскопа по специальной шкале измеряется прогиб *1*. В процессе оседания частиц дисперсной фазы прогиб плеча вначале увеличивается быстро, затем все медленнее и так до полного оседания.

Таблица 7

Частичная (молекулярная) масса белковых веществ, определенная с помощью ультрацентрифуги

Вещество	Частичная масса	Вещества	Частичная масса
Пепсин……	39200	Фитоциан……	279000
Яичный альбумин	43500	Октопус-	
Гемоглобин……..	68100	гемоцианин…...	2785000

Результаты седиментационного анализа обычно изображают графически в виде кривой распределения, на которой по оси абцисс наносятся значения радиуса частиц, а по оси ординат – процентное содержание частиц данной фракции, отнесенное к определенному интервалу радиусов. По данным седиментационного анализа можно, например, определить удельную поверхность порошкообразных веществ, а также наиболее вероятный радиус диспергированных частиц.

Вопросы к главе 4.

1 Описать явление светорассеяния в дисперсных системах. Что лежит в основе явления светорассеяния?

2 Дать понятие дифракции в зависимости от длины световой волны луча и размеров частиц.

3 Описать математически изменение интенсивности света при прохождении его через любую среду (закон Ламберта-Бера).

4 Описать явление рассеяния света мельчайшими частицами – опалесценцию.

5 Объяснить эффект Фарадея-Тиндаля и когда образуется конус Тиндаля?

6 Пояснить какие факторы влияют на изменение интенсивности рассеянного света и объясните сущность формулы, выражающей закон светорассеяния Рэлея.

7 Дать описание экспериментального метода определения интенсивности светорассеяния.

8 Описать явление полихромии и привести примеры.

9 Описать работу нефелометра по определению концентрации дисперсной фазы и степени дисперсности.

10 Как зависят молекулярно-кинетические свойства от степени дисперсности коллоидной системы?

11 Какие свойства имеют максимальное выражение в области коллоидной степени дисперсности?

12 Дать определение понятию средний сдвиг (смещение) и что выражает понятие квадрат среднего сдвига?

13 Написать основное уравнение броуновского движения и пояснить его смысл.

14 Описать метод определения размера коллоидных частиц и степени дисперсности по измерению среднего смещения.

15 Дайте определение первого закона Фика применительно к скорости диффузии и приведите его математическое выражение.

16 Второй закон Фика и его применение для установления скорости изменения концентрации во времени.

17 Зависимость, установленная Эйнштейном, коэффициента диффузии D от вязкости среды и радиуса частиц.

18 Что такое флуктуация? Противоположна ли она диффузии?

19 Что такое гипсометрическое распределение частиц, установленное Лапласом?

20 Что такое барометрическое распределение частиц, установленное Лапласом?

21 Приведите формулу Лапласа, отражающую распределение частиц в зависимости от h и p. Поясните ее сущность.

22 Уравнение Лапласа–Перрена и его применение для коллоидных и грубодисперсных систем.

23 Экспериментальное определение N_A на основе измененного уравнения Лапласа-Перрена.

24 Чему равно число Авогадро по Перрену и современное значение этого числа?

25 Какие свойства растворов являются коллегативными?

26 Приведите уравнение Вант-Гоффа для высокополимера, учитывая поправки. В чем сущность этой поправки?

27 Как опишите зависимость осмотического давления коллоидных растворов от радиуса и степени дисперсности?

28 Опишите работу осмометра при определении на нем осмотического давления статическим методом.

29 Что такое мембранное равновесие Доннана? Опишите его природу. Какова его роль для понимания осмотического давления, растворов ВМС, отрицательной адсорбции ионов, процессов набухания?

30 Что такое седиментация?

31 Где используют седиментационный анализ?

5. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

5.1. Поверхностная энергия

Адсорбционные процессы очистки газов и паров, извлечения ценных примесей, хроматографический анализ смесей широко используются в различных областях науки и практики и требуют внимательного изучения.

Важным признаком золей, эмульсий, суспензий является их *многофазность* (микрогетерогенность) и наличие большой развитой *поверхности раздела* фаз, что качественно отличает их от молекулярных растворов. Именно гетерогенность обусловливает появление в дисперсных системах таких качественно новых свойств, изучение которых имеет исключительно большое значение как теоретическое, например, в понимании своеобразной структуры золей и их заряда, так и практическое, например в разнообразных каталитических и адсорбционных технологических процессах. Для систем с очень развитой поверхностью большое значение имеют *поверхностные явления*. Зависимость поверхности дисперсных систем (всех сторон кубиков, образованных при дроблении 1 $см^3$ твердого тела) от степени дисперсности можно проследить по табл. 8.

Таблица 8

Изменение удельной и суммарной поверхности с увеличением степени дисперсности вещества

Длина ребра, м	Число кубиков	Суммарная поверхность, $м^2$	Удельная поверхность, $см^{-1}$
10^{-2}	1	$6\cdot10^{-4}$	6
$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{3}$	$6\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{1}$
$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{6}$	$6\cdot10^{-2}$	$6\cdot10^{2}$
$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{9}$	$6\cdot10^{-1}$	$6\cdot10^{3}$
$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{12}$	6	$6\cdot10^{4}$
$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{15}$	$6\cdot10^{1}$	$6\cdot10^{5}$
$1\cdot10^{-8}$	$1\cdot10^{18}$	$6\cdot10^{2}$	$6\cdot10^{6}$
$1\cdot10^{-9}$	$1\cdot10^{21}$	$6\cdot10^{3}$	$6\cdot10^{7}$
$1\cdot10^{-10}$	$1\cdot10^{24}$	$6\cdot10^{4}$	$6\cdot10^{8}$

Из таблицы 8 следует, что при раздроблении 1 $см^3$ вещества до величины ребра равной 0,000 0001 см, поверхность кубиков станет равной 60 000 $м^2$ или 6 га. Увеличение поверхности связано с увеличением поверхностной энергии.

Рассмотрим действие поверхностной энергии на примере молекул, находящейся как внутри жидкости, так и на поверхности жидкости (рис. 15, *а*).

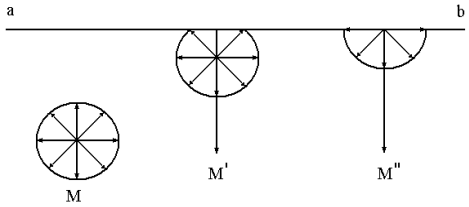


Рис. 15, *а*. Схема действия молекулярных сил в поверхностном слое

Известно, что молекулы вещества, расположенные на поверхности тела, находятся в неуравновешенном состоянии, т. к. испытывают неодинаковое притяжение, находящихся по разные стороны от поверхности раздела, молекул. Молекула М, находящаяся внутри жидкости, испытывает со всех сторон одинаковые силы притяжения и равнодействующая этих сил равна нулю. Если же молекула M_1 находится на поверхности жидкости, то сверху она подвержена действию меньшего числа молекул, нежели снизу (действием молекул газа или пара можно пренебречь, поскольку концентрация молекул в газообразной фазе несравненно меньше, чем в жидкой). Равнодействующая этих сил не равна нулю и направлена вниз. На молекулу M_2 действуют силы только со стороны молекул, расположенных в нижней полусфере; равнодействующая этих сил также направлена вниз и по величине больше, чем в предыдущем случае.

Таким образом, поверхностные молекулы жидкости подвержены действию силы, стремящейся втянуть их внутрь. Поверхностное натяжение – является следствием существования внутреннего давления – силы, втягивающей молекулу внутрь жидкости и направленной перпендикулярно поверхности. Под влиянием по-

верхностного натяжения жидкость при отсутствии внешних сил всегда стремится принять форму шара, т. к. поверхность шара – это наименьшая поверхность, ограничивающая объем, и, следовательно, поверхностная энергия при этом будет минимальной.

Этим объясняется свойство жидкости иметь наименьшую поверхность при данном объеме, отчетливо проявляющееся в шарообразной форме капель. Увеличение поверхности жидкости связано с переходом определенного числа молекул из внутренних слоев на поверхность. Такой переход возможен, если преодолеть силы взаимного притяжения молекул поверхностного слоя, что требует затраты определенной энергии.

Работа по увеличению поверхности жидкости превращается в потенциальную энергию молекул поверхностного слоя. Молекулы поверхностного слоя обладают избыточным запасом энергии по сравнению с молекулами внутри жидкости.

Избыточная энергия молекул поверхностного слоя называется *свободной поверхностной энергией F.* Сила, действующая на единицу длины линии ограничивающей поверхность жидкости, носит название *силы поверхностного натяжения σ, Дж/м*^{2}. Эта сила действует в направлении сокращения поверхности жидкости. Величина поверхностного натяжения σ служит мерой интенсивности сил взаимодействия между молекулами данного вещества.

Значение поверхностного натяжения при образовании поверхности для индивидуальной жидкости устанавливается практически мгновенно, примерно в течение 0,001 с.

В табл. 9 приведена сила поверхностного натяжения.

Таблица 9

Поверхностное натяжение σ некоторых жидкостей при 20 °С на границе с воздухом

Жидкость	σ , Н/м	Жидкость	σ, Н/м
Вода ……..	0,07275	Ацетон……..	0,0237
Глицерин……..	0,06247	Метиловый спирт...	0,02255
Этиленгликоль…..	0,0461	Этиловый спирт…..	0,02203

Продолжение табл. 9

Жидкость	σ , Н/м	Жидкость	σ, Н/м
Уксусная кислота Хлороформ…	0,02779 0,02714	Уксусный альдегид Этиловый эфир…	0,0212 0,01649

Поверхностное натяжение σ зависит от температуры, поскольку с повышением температуры силы взаимодействия между молекулами ослабевают, то поверхностное натяжение σ также должно падать, что и происходит (табл. 10).

Таблица 10

Поверхностное натяжение воды при различных температурах

Температура, °С	σ, Н/м	Температура, °С	σ, Н/м
0	0,07265	25	0,07196
10	0,07422	40	0,06955
15	0,07349	60	0,06617
20	0.07275	80	0,06261

Система стремится к устойчивому состоянию, чтобы ее энергия образования была минимальной, иначе система будет находиться в неустойчивом состоянии. В этом случае система из неустойчивого состояния перейдет в устойчивое состояние самопроизвольно. Это относится и к свободной поверхностной энергии. Процесс уменьшения свободной поверхностной энергии осуществляется как самопроизвольный процесс. Свободная поверхностная энергия в системе равна произведению поверхностного натяжения на ее поверхность

$$F = \sigma S, \qquad (59)$$

где F – свободная поверхностная энергия системы;

σ – поверхностное натяжение; S –поверхность системы.

Поверхностная энергия уменьшается как за счет уменьшения поверхностного натяжения σ (уменьшения свободной энер-

гии, приходящейся на единицу поверхности), так и за счет уменьшения величины поверхности S. Общая энергия частицы E_o состоит из двух слагаемых – энергии массы (объема) E_m и поверхностной энергии F

$$E_o = E_m + F. \tag{60}$$

Энергия массы или объема равна $E_m = n \cdot m = n \cdot V$, где m и V – соответственно обозначают массу и объем вещества, n – число частиц. Подставив эти значения в уравнение (56), получаем

$$E_o = nV + \sigma S. \tag{61}$$

Разделив это уравнение на V, получим выражение для общего запаса энергии, приходящейся на единицу объема (удельную поверхностную энергию) E_V

$$\frac{\mathring{A}}{V} = E_V = \frac{nV}{V} + \frac{\sigma S}{V} \tag{62}$$

или

$$E_V = n + \frac{\sigma S}{V}. \tag{63}$$

Анализ этого уравнения показывает: если объем частицы V большой, то второй член уравнения очень мал и им можно пренебречь. И наоборот, если при высокой степени дисперсности объем частиц очень мал, энергия частицы будет в основном связана с энергией поверхности. Иными словами в грубодисперсных системах преобладает объемная энергия, т. е. энергия, связанная с массой, а в высокодисперсных системах преобладает поверхностная энергия.

Дальнейшее дробление дисперсной фазы вплоть до молекул или ионов приведет к исчезновению поверхности раздела фаз, при этом второй член уравнения (63) будет равен нулю.

Система, имеющая избыток свободной энергии, стремится прийти к устойчивому состоянию, т. е. понизить самопроизвольно запас энергии. Свободная энергия системы состоит из двух сомножителей σ и S. Уменьшая один из них, можно понизить запас свободной энергии системы.

Уменьшение суммарной поверхности коллоидно-дисперсных частиц ведет к самоукрупнению частиц, т. е. к коагуляции их. Уменьшение же σ (количества свободной энергии

на единицу поверхности) может происходить за счет притяжения к поверхности из дисперсионной среды молекул или атомов. Рассмотрим ряд примеров, подтверждающих это положение.

Например, такие системы, как туман или облако, состоящие из большого количества мелких капелек жидкости (в частности воды), взвешенных в воздухе, имеют громадную поверхность всех капелек жидкости, превышающую во много раз поверхность той жидкости, которая образовалась бы при слиянии всех капелек. Громадной поверхностью всех капелек можно объяснить большую поверхностную энергию системы и ее неустойчивость: мелкие капельки сливаются при столкновении в более крупные. В природных условиях это проявляется в виде росы или дождя. Укрупнение капель идет самопроизвольно, т. к. процесс сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии (в связи с уменьшением общей поверхности) и переходом системы в более устойчивое состояние.

Рассмотрим теперь эмульсии, содержащие капельки жидкости, взвешенные в другой жидкости (в частности, молоко содержит капельки жира, взвешенные в водной среде). В эмульсиях и туманах общая поверхность системы велика, а поэтому велика и свободная поверхностная энергия. Этим объясняется неустойчивость эмульсий.

На практике часто используется явление растворения мелких кристаллов и роста за их счет более крупных кристаллов. В этом случае наблюдается проявление действия второго начала термодинамики, т. е. принципа минимума свободной энергии.

5.1.1. Влияние природы вещества на поверхностное натяжение раствора и адсорбцию

Величина поверхностного натяжения зависит от природы жидкости и природы соприкасающейся с ней второй фазы, т. е. с одной стороны, от величины внутренних межмолекулярных – *когезионных* – сил самой жидкости, а, следовательно, и от величины ее внутреннего давления p_i, и, с другой стороны, от величины сил взаимодействия – *адгезионных* сил – между молекула-

ми данной жидкости с молекулами вещества второй фазы. Зависимость величины σ от величины внутреннего давления p_i близка к прямой пропорциональности (табл. 11). Значения σ для границы жидкости с воздухом и с собственным паром вдали от $T_{кр}$ практически совпадают. Интенсивностью силового поля в газовой фазе можно пренебречь (при $T \ll T_{кр}$).

Таблица 11

Поверхностное натяжение (на границе с собственным паром) и внутреннее давление некоторых жидкостей при 20 °С

Вещество	σ, Н/ м	p_i, атм.
Ртуть	$471{,}6 \cdot 10^{-3}$	40 000
Вода	$72{,}53 \cdot 10^{-3}$	11 000
Этиловый спирт	$22{,}8 \cdot 10^{-3}$	2 400
Этиловый эфир	$16{,}5 \cdot 10^{-3}$	1 400
Ацетон	$23{,}7 \cdot 10^{-3}$	
Анилин	$42{,}9 \cdot 10^{-3}$	
Глицерин	$63{,}4 \cdot 10^{-3}$	
Уксусная кислота	$27{,}8 \cdot 10^{-3}$	
Бензол	$28{,}9 \cdot 10^{-3}$	

Таблица 12

Поверхностное натяжение воды σ_o на границе с различными жидкостями при 20 °С

Вещество	σ, Н/м
С гексаном	0,0511
С бензолом	0,0330
С хлороформом	0,0277
С этиловым спиртом	0,0100
С этиловым эфиром	0

Величина поверхностного нятяжения зависит от характера взаимодействия между молекулами соприкасающихся фаз:

а) наибольших значений величина σ достигает на границе с пустотой и на границе с собственным паром и воздухом или

другим газом, т. к. со стороны второй фазы нет компенсирующего воздействия;

б) чем больше силы адгезии двух соприкасающихся жидкостей, тем больше компенсация и тем меньше значение σ, что связано с растворимостью (бензол и гексан в воде растворяются очень плохо, хлороформ и эфир – значительно лучше);

в) величина σ становится равной нулю, когда силы адгезии между разнородными молекулами (в данном случае воды и спирта) полностью компенсируют нормально действующие силы глубинных молекул первой фазы, что связано с полной взаимной растворимостью веществ обеих фаз.

При попытках определения σ твердых тел оказалось, что у них σ на несколько порядков больше чем у жидкостей и различно для разных граней кристаллов, и связано с прочностью на разрыв и с растворимостью. Например, для $NaC\ell$ величина σ колеблется в пределах от 0,15 до 0,87 Н/м, а для алмаза – от 11 до 39 Н/м.

Влияние температуры на поверхностное натяжение также значительно. С увеличением температуры величина σ падает и вблизи критической температуры $T_к$ становится равной нулю, что можно объяснить увеличением кинетической энергии движущихся молекул жидкости и падением сил сцепления (*когезии*). Зависимость σ от температуры является линейной и выражается уравнением

$$\sigma_t = \sigma_o + \sigma_o \gamma t = \sigma_o(1 + \gamma t),$$

где $\gamma = -\frac{d\sigma}{dt}\ \frac{1}{\sigma_o}$ − относительный температурный коэффициент поверхностного натяжения, имеющий отрицательное значение и являющийся величиной постоянной, колеблющейся для различных жидкостей в пределах 0,002 –0,004 . В табл. 10 приведено поверхностное натяжение воды при различных температурах.

Изменение концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с концентрацией внутри фазы называется *адсорбцией*. Если концентрация вещества в поверхностном слое больше, чем внутри фазы, адсорбция называется *положительной.*

Когда же концентрация у поверхности меньше, чем в объеме, адсорбция называется *отрицательной*. Кислоты, спирты, альдегиды, кетоны и некоторые другие органические соединения адсорбируются на поверхности воды положительно. Так как поверхностное натяжение большинства этих веществ значительно меньше поверхностного натяжения воды (см. табл. 9, 10), то положительная адсорбция их уменьшает поверхностное натяжение растворителя.

Вещества, адсорбирующиеся из раствора положительно и, в силу этого, снижающие поверхностное натяжение растворителя, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Поверхностная активность у разных веществ различна. Возьмем соединения одного гомологического ряда, например, спирты или жирные кислоты, то поверхностная активность членов данного ряда быстро возрастает с удлинением углеводородной цепи. Это объясняется особенностью строения молекул. Молекулы спиртов и жирных кислот состоят из двух частей, отличных по свойствам, благодаря чему такие молекулы получили название дифильных (греч. *ди* двойной + *филио* – люблю). Одна часть молекулы представляет собой углеводородную цепь, в качестве другой части могут быть гидроксил –ОН, карбоксил –СООН, аминогруппа $–NH_2$, сульфогруппа $–SO_3H$ и др.

Например: CH_3-$(CH_2)_n$-ОН (спирт);

CH_3-$(CH_2)_n$–СООН (жирная кислота).

Полярные группы –ОН, −СООН, $−NH_2$, $−SO_3H$ и другие обладают большим сродством к полярным жидкостям, в частности к воде, поэтому их называют гидрофильными группами. Углеводородные радикалы неполярны, поэтому их сродство к воде незначительно. Большое сродство они проявляют к неполярным жидкостям – бензолу, толуолу и т. д. Благодаря указанным свойствам углеводородных радикалов их называют гидрофобными.

Поверхностно-активные вещества обозначают символом –о, где штрихлиния выражает символически гидрофобную часть молекулы (углеводородный радикал), а кружок – гидрофильную часть молекулы (полярная группа). Чем длиннее углеводородная цепь, тем сильнее выражены гидрофобные свойства молекул,

тем слабее их взаимодействие с водой, тем большее число молекул скопляется в поверхностном слое раствора. Этим и объясняется увеличение поверхностной активности членов данного гомологического ряда с удлинением углеводородной цепи.

Поверхностный слой раствора ПАВ в воде, имеющий повышенную концентрацию, называют адсорбционным слоем или адсорбционной пленкой.

Молекулы ПАВ, находящиеся в адсорбционном слое, располагаются в нем так, что их полярные группы направлены в сторону полярной среды, например, в сторону воды, а неполярные группы – в сторону неполярной среды, например, в сторону воздуха (рис. 16).

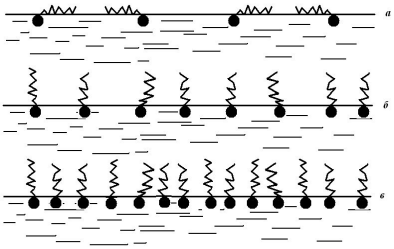


Рис. 16. Расположение молекул поверхностно-активного вещества в адсорбционном слое

В ненасыщенном слое *а* с незначительным числом молекул ПАВ они лежат, в полунасыщенном слое *б* углеводородные радикалы наклонены к поверхности жидкости, в насыщенном слое *в* молекулы плотно примыкают друг к другу и их радикалы расположены перпендикулярно к поверхности. В последнем случае на поверхности раствора образуется мономолекулярный слой, состоящий из правильно ориентированных молекул ПАВ. ПАВ применяют для обогащения методом флотации полезных ископаемых, в пищевой промышленности (добавки ПАВ к хлебу замедляют его черствение), в быту (СМС), в сельском хозяйстве (для приготовления эмульсий и смачивающихся порошков в практике защиты растений от вредителей), добавки ПАВ к кормам и т. д.

Синтетические ПАВ делят на две группы: анионоактивные (при диссоциации образуют ПА анион), наиболее важные из них те, в которых гидрофобная часть молекулы представлена сульфогруппой, например: $C_{14}H_{29}OSO_3Na$ – первичный алкилсульфонат натрия; $H_{25}C_{12}S0_3Na$ (алкиларилсульфонат натрия или сульфонол).

Катионоактивные вещества образуют при диссоциации ПА-катион, важнейшие из них четвертичные аммониевые соли, состав которых можно выразить следующей общей формулой:

$$\begin{array}{c} a \\ | \\ [R-N-c]\,A, \\ | \\ b \end{array}$$

где R – гидрофобный углеводородный радикал, содержащий не менее 8 атомов углерода; *a, b, c* – более короткие радикалы; A – обычный неорганический анион.

Высокомолекулярные соединения имеют типичные с коллоидными растворами свойства:

1) своеобразное тепловое движение частиц, аналогичное броуновскому движению;

2) очень малые скорости диффузии;

3) неспособность частиц проходить через мембраны (диализ и ультрафильтрация);

4) небольшая величина осмотического давления даже при значительной концентрации;

5) более медленного протекания в них ряда физических и химических процессов;

6) повышенное стремление к образованию разнообразных молекулярных комплексов;

7) способность соединений коагулировать и пептезироваться под влиянием внешних факторов.

Сущность моющего действия мыла в следующем. Частицы загрязнений, например, жира, попадая на кожу рук или ткань, адсорбируются на их поверхности. Поскольку частицы грязи гидрофобны, они плохо смачиваются водой, и поэтому не могут быть удалены ею с загрязненной поверхности. При действии

раствора мыла, его молекулы адсорбируются на частицах загрязнений таким образом, что их неполярные углеводородные цепи связываются с частицами грязи, а полярные группы – COOH обращены в сторону воды. Следствием этого является гидрофилизация поверхности частиц грязи: они теперь смачиваются водой и отделяются от загрязнений поверхности.

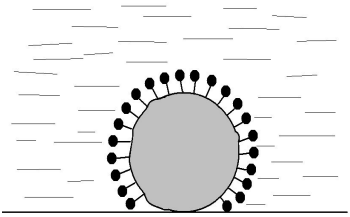


Рис. 17. Схема моющего действия мыла

Неорганические соли, растворяясь в воде, увеличивают ее поверхностное натяжение за счет их адсорбции на поверхности раздела водный раствор-воздух отрицательно (концентрация соли на поверхности раствора меньше, чем в объеме).

Следует отметить, что повышение поверхностного натяжения, вызываемое растворенными в воде солями, меньше того понижения поверхностного натяжения, которое вызывается органическими ПАВ. Так, в 0,5 *М* водном растворе *NaCℓ* (18 °С) поверхностное натяжение воды, равное 0,073 н/м, увеличивается до 0,0738 н/м, т. е. становится больше на 0,0008 н/м.

Если же растворить в воде 0,5 моль/л CH_3COOH при 18 °С, то поверхностное натяжение уменьшится с 0,073 до 0,065 н/м, т. е. становится меньше на 0,008 н/м.

Вещества, которые незначительно повышают поверхностное натяжение растворителя и адсорбируются на поверхности раздела фаз раствор-воздух отрицательно, называются *поверхностно-инактивными веществами.*

В растворе соли ионы притягивают к себе молекулы воды с большей силой, чем молекулы воды притягивают друг друга. Поверхностные молекулы воды втягиваются внутрь жидкости с большей силой в растворе соли, чем в чистой воде, что и является причиной увеличения поверхностного натяжения.

5.1.2. Методы определения поверхностного натяжения

Все методы рассчитаны на двухфазные системы Г→Ж и $Ж_1$ →$Ж_2$, в которых за счет легкоподвижных молекул жидкостей сравнительно легко осуществить обратимое изменение поверхности раздела. Физика не располагает методами прямого определения поверхностного натяжения твердых тел, а ограничивается лишь ориентировочной оценкой последнего косвенными методами. В настоящее время наиболее распространены четыре метода.

1. *Метод капиллярного поднятия,* точный, но пригодный лишь в случае жидкостей, вполне смачивающих капилляр, основан на применении уравнения

$$\sigma = \frac{rhdg}{2},$$

где r – радиус капилляра; h – высота, на которую поднимается данная жидкость в капилляре; d – плотность жидкости (для летучих жидкостей лучше разность $d - d_1$, где d_1 – плотность пара жидкости); g – ускорение силы тяжести.

2. *Метод отрыва кольца* или *пластинки,* описанный в практикуме по общей физике, не точный. Он применяется только к вполне смачивающим жидкостям. При этом используют уравнение

$$\sigma = \frac{f}{2L},$$

где L – периметр кольца; f – сила, уравновешивающая кольцо, соприкасающееся с поверхностью жидкости.

3. *Метод счета капель* (*сталагмометрический метод*) не точен, но прост. Определение производят при помощи счета капель, отрывающихся при вытекании определенного объема жидкости v из капиллярного отверстия особого приборчика – сталагмометра Траубе. Метод учитывает равенство отношения величин поверхностного натяжения двух жидкостей и отношения масс капель p этих жидкостей в момент их отрыва при вытекании из одного и того же отверстия с радиусом r, поскольку $p=2\pi r\sigma$,

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2}.$$

Учитывая, что $p = \frac{vd}{n}$ (где n – число капель в объеме v), получим

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{vd_1}{n_1} : \frac{vd_2}{n_2} = \frac{d_1}{d_2}\,\frac{n_2}{n_1},$$

откуда $\sigma_1 = \sigma_2 \frac{d_1}{d_2}\,\frac{n_2}{n_1}$

или $\sigma_x = \sigma_o \frac{d_x}{d_o}\,\frac{n_o}{n_x}$,

где σ_o, d_o и n_o – поверхностное натяжение, удельная масса и число капель стандартной жидкости, обычно воды (n_o носит название "*водяного числа*" данного сталагмометра).

При невысоких степенях измерения удельной массы воды d_o может быть принят за единицу. В этом случае метод сводится к возможно точному счету капель воды n_o и капель испытуемой жидкости n_x. Из таблиц берут σ_o, d_x или определяют особо, а в случае разбавленных водных растворов приравнивают единице.

4. *Метод наибольшего давления пузырьков* является в настоящее время наиболее удобным и универсальным, вполне обеспечивающим достаточную точность измерения, особенно в приборе Ребиндера. Метод основан на положении, что наибольшее давление, необходимое для отрыва пузырька воздуха от капилляра, погруженного в жидкость, прямо пропорционально ее поверхностному натяжению, т. е.

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{h_1}{h_2} \quad \text{и} \quad \sigma_x = \sigma_o \frac{h_1}{h_2},$$

где p_1 и p_2 – наибольшие давления, под которыми образуются, пропрессовываются и затем отрываются пузырьки воздуха в испытуемой и стандартной (обычно в воде) жидкостях в капиллярном кончике с радиусом r; h_1 и h_2 –разности высот жидкости (обычно толуола) в манометрической трубке, пропорциональные давлениям p_1 и p_2 в момент отрыва пузырьков.

В основе соотношений лежит уравнение $p=\frac{2\sigma}{r}$, которым мы уже пользовались для определения размера пор в ультрафильтрах. Оно связывает давление (p, г/см^2), необходимое для отрыва пузырьков воздуха, с радиусом капилляра r, через который пропрессовывается этот пузырек, и с поверхностным натяжением σ жидкости

$$p=\frac{2\sigma}{r} \text{ и } \sigma=\frac{p}{2r}.$$

Метод наибольшего давления особенно ценен в определении величины σ на границе двух жидких фаз, когда описанные выше три метода неприменимы. В этом случае определение ведут не с отрывом пузырька, а с отрывом *капли* одной из двух жидкостей.

5.2. Поверхностное натяжение растворов

Индивидуальные жидкости имеют одинаковый химический состав в объеме и в поверхностном слое. Для такой жидкости величина σ при постоянной температуре на границе раздела ее с паром – есть величина строго определенная для данной жидкости.

При растворении в жидкости различных веществ изменяется поверхностное натяжение жидкости. Например, при растворении в воде спиртов, кислот, альдегидов, кетонов поверхностное натяжение уменьшается. При растворении многих неорганических солей наблюдается незначительное увеличение поверхностного натяжения (рис. 15, *б, в*).

Для жидких растворов поверхностное натяжение зависит: от природы жидкости-растворителя, природы растворенного вещества и его концентрации, и температуры.

Во многих случаях химический состав раствора (в смысле его концентрации) в поверхностном слое иной, чем в его объеме.

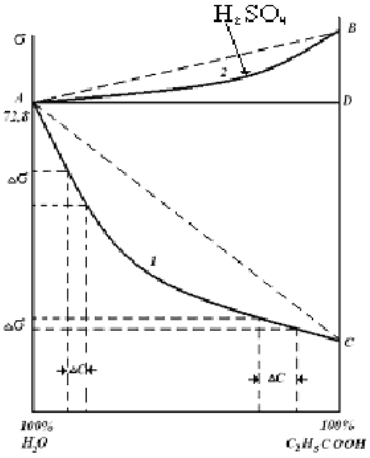


Рис. 15, *б*.
Зависимость $\sigma=f(c)$

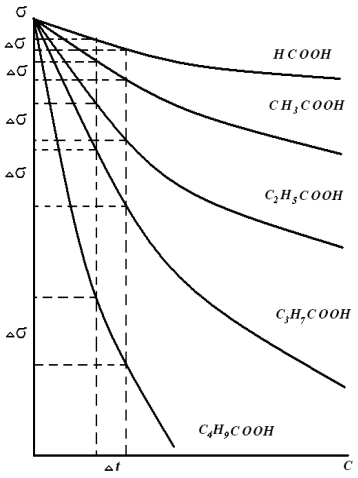


Рис. 15, *в*. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации органических кислот (правило Траубе)

Обозначим через σ поверхностное натяжение раствора, через σ_o – поверхностное натяжение чистого растворителя и через σ' – чистого растворенного вещества, если оно тоже жидкость. Тогда при растворении возможны три случая:

1) $\sigma=\sigma_o$, т. е. растворенное вещество *не изменяет* поверхностного натяжения растворителя (очень редкий случай, наблюдаемый, например, в водных растворах сахара);

2) $\sigma>\sigma_o$, т. е. растворенное вещество *повышает* поверхностное натяжение растворителя (случай, наблюдаемый в водных растворах электролитов, например, H_2SO_4);

3) $\sigma<\sigma_o$, т. е. растворенное вещество *понижает* σ_o растворителя (часто встречающийся случай, наблюдаемый в водных растворах многих полярных органических растворителей).

В первых двух случаях, когда $\sigma=\sigma_o$ и $\sigma>\sigma_o$, растворенные вещества носят название *поверхностно-неактивных (инактивных)* веществ, а в третьем случае – *поверхностно-активных* веществ. Такое деление на поверхностно-активные и инактивные вещества

является условным, рассчитанным на растворитель с очень большим значением σ_o, т. е. в основном на воду как стандартный растворитель. Если растворителем является жидкость с небольшим значением σ_o, то указанные отношения могут быть иными. Например, вода по отношению к спирту и эфиру как растворителям будет являться поверхностно-инактивным веществом.

С целью определения понятия поверхностной активности необходимо иметь в виду, что поверхностное натяжение σ раствора не является аддитивной величиной (в отличие от молекулярной рефракции). Зависимость σ от концентрации C на диаграмме состав-свойство выражается не прямыми (например, прямыми АВ и АС рис.15, *б*), а индивидуальными вогнутыми кривыми: схематическая кривая 1 дана для поверхностно-активного вещества (C_2H_5COOH), а кривая 2 – для поверхностно-неактивного жидкого вещества (H_2SO_4).

Из рис. 15, *б*, в следует, что падение величины σ с концентрацией в растворах ПАВ, т. е. производная $-\frac{d\sigma}{dC}$ наибольшее значение имеет для малых концентраций, а наименьшее для больших концентраций. Отрицательная величина $-\frac{d\sigma}{dC}$ получила название *поверхностной активности* растворенного вещества и является важной величиной, характеризующей отношение полярных органических веществ к воде. В узких интервалах концентрации величина $\frac{d\sigma}{dC}$ может быть заменена значением $\frac{\Delta\sigma}{\Delta\tilde{n}}$. Для сравнения веществ по их поверхностной активности очевидно необходимо измерения этой величины производить в одних и тех же интервалах концентрации ΔС, например, 0,01–0,1 М). Следовательно, ПАВ –это вещества, у которых $\frac{d\sigma}{dC}$>О, т. е. с повышением концентрации которых поверхностное натяжение растворителя σ_o понижается, и *поверхностно-инактивные вещества* – это вещества, у которых либо $-\frac{d\sigma}{dC}$ =0

(прямая AD), либо $-\frac{d\sigma}{dC}$<O, т. е. с повышением концентрации которых σ_o повышается (кривая 2 на рис. 15, *б* для H_2SO_4). Природа активности или инактивности связана со структурными особенностями воды, молекулы которой полярны и представляют собой диполи, и органической жидкости. Одни органические жидкости могут состоять из неполярных молекул (например, пентан, гексан, бензол и др.), другие – из полярных (например, спирты, кислоты, амины и др.). Неполярные молекулы не растворяются в воде и не взаимодействуют с водой, это их свойство можно охарактеризовать термином *гидрофобность*.

Полярные органические жидкости имеют диполь за счет функциональных полярных групп (-OH, -COOH, -COH, $-NH_2$, $C1^-$ и др.). Их поведение на поверхности раздела зависит от того, какими своими группами – полярными или неполярными – они обращены к этой поверхности. Диполи воды и органической жидкости ориентированы друг к другу противоположными концами (противоположно заряженными), что и приводит эти молекулы к взаимодействию и хорошей растворимости жидкости в воде, что обозначается термином *гидрофильность.* Молекулы такой жидкости внедряются между молекулами воды, вызывают в ее поверхностном слое расслабление межмолекулярных сил, что и приводит к снижению σ.

5.2.1. Правило Траубе

Характерной особенностью всех ПАВ является их способность адсорбироваться на поверхности воды, уменьшая ее поверхностное натяжение. Все ПАВ по химико-физическим свойствам делятся на три группы: молекулярные, анионо-активные и катионо-активные. К молекулярным (неионогенным) ПАВ относятся электрически нейтральные молекулы спиртов, карбоновых кислот, белковых веществ. Анионо-активные ПАВ в воде диссоциируют с образованием поверхностно-активного аниона

(мыла, сульфокислоты и их соли, и др.), катионо-активные – катиона (органические азотсодержащие основания и их соли).

Молекула ПАВ содержит, как правило, две части: полярную гидрофильную группу (OH^-, –COOH, $–NH_2$) и неполярный углеводородный радикал R-). Полярная группа обладает значительным дипольным моментом и хорошо гидратируется. Она и определяет сродство ПАВ к воде.

Углеводородный же радикал гидрофобен, т. е. понижает растворимость ПАВ в воде. При взаимодействии ПАВ с водой молекулы ПАВ погружаются в воду своими гидрофильными группами, гидрофобная же часть молекулы, т. е. углеводородный радикал располагается над уровнем воды, как бы "торчит" из нее. Выталкивающее действие воды на гидрофобную часть (углеводородный радикал) ПАВ способствует накоплению их в поверхностном слое жидкости. Экспериментально установлено, что чем длиннее углеводородный радикал, тем хуже вещество растворяется в воде, тем большая его доля находится в поверхностном слое и, стало быть, выше его адсорбируемость.

Уменьшение поверхностного натяжения раствора связано с накоплением ПАВ в поверхностном слое жидкости, т. е. σ понижается с повышением концентрации.

Таким образом, поверхностная активность, а также и адсорбируемость вещества, зависит от природы полярной группы, строения молекулы и длины углеводородной цепи. Для одинаковой природы веществ было установлено, что с удлинением углеводородного радикала, растворимость вещества в воде падает. Рассмотрим это на примере кислот жирного ряда:

Уксусная кислота CH_3COOH растворима

Пропионовая кислота CH_3CH_2COOH растворима

Масляная кислота $CH_3CH_2CH_2COOH$ растворима

Валериановая кислота $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$ мало растворима

Капроновая кислота $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$ не растворима

При изучении поверхностного натяжения ПАВ – жирных кислот установлено, что удлинение углеводородной цепи на гомологическую разность $=CH_2$ увеличивает их способность к ад-

сорбции в 3,2 раза. Эта закономерность получила название *правило Траубе-Дюкло*:

В гомологическом ряду нормальных жирных кислот поверхностная активность их $-\frac{d\sigma}{dc}$ *по отношению к воде резко возрастает, в среднем в 3,2 раза на каждую группу* $=CH_2$.

Зависимость поверхностного натяжения жирных кислот от их концентрации дана на рис. 15, *а, б*. Аналогичная зависимость наблюдается и в растворах других полярных жидкостей (спиртов, аминов) с удлинением в них углеводородного радикала, но это правило справедливо лишь при малых концентрациях, когда значение $-\frac{d\sigma}{dC}$ максимально.

Зависимость поверхностного натяжения в растворе от концентрации выражает эмпирическая формула Шишковского Б.А.

$$\sigma_o - \sigma = \Delta\sigma = B\ln(1 + Ac),$$

где В – константа, мало зависящая от природы поверхностно-активного вещества (одинаковая для данного гомологического ряда); А – величина, сильно и закономерно изменяющаяся в гомологическом ряду, так для двух последовательных членов отношение

$$\frac{A_{n+1}}{A_n} = \text{const} \approx 3{,}2,$$ т. е. как и по правилу Траубе.

Вопросы и задачи к главе 5.

1 Дать определение поверхностной энергии и математического уравнения для ее вычисления.

2 Описать удельную поверхностную энергию и написать формулы, по которым ее определяют.

3 Пояснить сущность когезионных и адгезионных сил.

4 Описать изменение величины поверхностного натяжения от характера взаимодействия соприкасающихся фаз.

5 Роль температуры и ее влияние на поверхностное натяжение.

6 Написать уравнение, лежащее в основе расчетов зависимости σ от температуры.

7 Объяснить на примерах как ПАВ снижают поверхностное натяжение растворителя.

8 Опишите возникновение положительной и отрицательной адсорбции.

9 Представить схемой катионо-активные и анионо-активные ПАВ.

10 Предложить схему моющего действия мыла.

11 Описать метод определения σ по капиллярному поднятию.

12 Опишите сталагмометрический метод определения поверхностного натяжения.

13 Опишите применение метода отрыва кольца или пластинки, используемого для определения поверхностного натяжения.

14 Написать основные уравнения, лежащие в основе метода наибольшего давления пузырьков, используемого для определения поверхностного натяжения.

15 Описать три случая изменения поверхностного натяжения: для $\sigma = \sigma_o$; для $\sigma > \sigma_o$; для $\sigma < \sigma_o$.

16 Правило Траубе и его применение.

17 В 400 г воды эмульгирован 1 г керосина. Найти число капель эмульсии и их суммарную поверхность, если радиус капли 0,6 мк, а плотность керосина 0,82.

Ответ. $1{,}3 \cdot 10^{12}$; 5,88 м^2

15. Во сколько раз увеличится поверхность частиц в результате дробления куба с длиной ребра 0,4 см на частицы кубической формы с длиной ребра $2 \cdot 10^{-5}$ см?

6. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ

Процесс самопроизвольного сгущения растворенного или парообразного вещества (газа) на поверхности твердого или жидкости носит название *сорбции.* Поглощающее вещество носит название *сорбента*, а поглощаемое – *сорбтива*. Обобщающий термин *сорбция* введен для обозначения различных процессов поглощения. Процесс, обратный сорбции, называется *десорбцией.* Все сорбционные процессы, в зависимости от глубины проникновения частиц *сорбтива в сорбент*, подразделяются на *адсорбцию*, когда вещество поглощается на поверхности тела (ее иначе называют *поверхностной сорбцией)*, и *абсорбцию,* когда вещество поглощается всем объемом тела (ее иначе называют *объемной сорбцией)*. Различают следующие виды адсорбции: *физическая*, если взаимодействие проявляется за счет сил *адгезии* и *когезии* (т. е. силами Ван-дер-Ваальса); *химическая* и ее часто называют *хемосорбция* (когда происходит химическое взаимодействие). В свою очередь химическая сорбция подразделяется на *абсорбционную* и *адсорбционную.*

Между физической сорбцией, хемосорбцией и типичной химической реакцией очень трудно провести четкие границы, поэтому такое деление имеет лишь условный характер.

Особое положение занимает сорбционный процесс, называемый *капиллярной конденсацией.* Сущность этого процесса сводится не только к поглощению, но и конденсации твердым пористым сорбентом, например активированным углем, газами и парами. Капиллярная конденсация в первую очередь наблюдается у легко сжижаемых газов.

Для практики наибольшее значение имеет адсорбция.

Абсорбция – это сорбция газа за счет его проникновения (диффузии) в массу сорбента. По существу она представляет собой процесс растворения одного вещества (абсорбтива) в другом (абсорбента). Распределение вещества между фазами подчиняется закону Генри. Абсорбционные процессы в настоящее время широко применяются в промышленности. Так, получение

соляной кислоты в заводских условиях целиком основано на абсорбции хлористого водорода водой. На явлениях абсорбции основано также разделение газовых смесей, очистка их от различных вредных примесей, улавливание ценной составной части газовой смеси и т. п.

Хемосорбция представляет собой наиболее глубокое взаимодействие поглощаемого вещества и поглотителя с образованием нового химического вещества. В качестве примера хемосорбции можно указывать на поглощение диоксида углерода или диоксида серы натронной известью (смесь NaOH и $Ca(OH)_2$), которая поглощая их, химически взаимодействует с ними.

Примером типичной объемной хемосорбции является процесс взаимодействия аммиака с водой с образованием гидроксида аммония, третьей фазы не образуется.

Если хемосорбция происходит на границе газ-твердое вещество, то она сопровождается появлением третьей фазы из вновь образовавшегося соединения. Например, процесс образования $CaCO_3$ из CaO и CO_2

$$\frac{\tilde{N}\hat{I}_2}{\tilde{N}\grave{a}\hat{I}} \rightarrow \frac{\tilde{N}\hat{I}_2}{\tilde{N}\grave{a}\hat{I} / \tilde{N}\grave{a}\tilde{N}\hat{I}_3}.$$

В этом случае сорбционный процесс в первой его стадии носит типично поверхностный (адсорбционный) характер, но в дальнейшем, по мере проникновения молекул газа вглубь сорбента, он постепенно принимает объемный (абсорбционный) характер.

Нередко можно наблюдать, когда образовавшееся вновь соединение покрывает тонкой пленкой поверхность сорбента, и процесс прекращается, таким образом, хемосорбция приобретает кажущийся адсорбционный характер. Хемосорбцию легко можно отличить от физической абсорбции и адсорбции по значительно большему количеству выделяющейся при хемосорбции теплоты, вполне соизмеримой с теплотами образования химических соединений.

Капиллярная конденсация, представляет собой процесс конденсации парообразных сорбтивов в порах твердого сорбен-

та. Кондесация зависит от температуры, упругости пара, диаметра капилляров, а также смачиваемости поверхности твердого сорбента в жидком состоянии. Чем уже капилляры и чем лучше жидкость смачивает их стенки, тем при прочих равных условиях скорее происходит насыщение паров и их конденсация.

На явлении капиллярной конденсации основана так называемая рекуперация летучих растворителей при некоторых технологических процессах. Так, в процессе приготовления прорезиновых тканей на каждые 300 $м^2$ ткани расходуется около 180 кг каучукового клея, который содержит около 157 кг высокосортного бензина. При высушивании ткани практически весь бензин улетучивается. При рекуперации пары бензина с воздухом отводят в адсорбер, заполненный активированным углем. В этом адсорбере и происходит адсорбция, а затем уже капиллярная конденсация паров бензина. После насыщения адсорбента бензином в адсорбер подают горячий пар, который вызывает десорбцию бензина. Далее пары воды и бензина отводятся в специальный холодильник. А уже потом их направляют в сепаратор, где сконденсированные воду и бензин отделяют друг от друга после их расслаивания.

Капиллярная конденсация имеет большое значение для объяснения явления так называемого гистерезиса оводнения и обезвоживания в неэластичных гелях.

6.1. Адсорбция

Известно, что всякая поверхность, независимо от агрегатного состояния разделяемых ею веществ, обладает некоторым запасом свободной энергии. И поэтому поверхность раздела веществ стремится к самопроизвольному уменьшению этой энергии. Это неустойчивое состояние системы и является прямой или косвенной причиной разнообразных физических явлений, в т. ч. и адсорбции.

Адсорбция, или поверхностная сорбция, – это изменение концентрации вещества у поверхности раздела фаз, в более узком смысле означает накопление (концентрирование) одного

вещества у поверхности раздела двух фаз, из которых одна обычно является твердым телом. Изменение числа молей жидкости в единице объема (концентрации) в результате взаимодействия с твердой фазой невелико, вследствие малой сжимаемости, но все же увеличение плотности иногда достигает десятков процентов.

В соответствии с общей терминологией по сорбции вещество, на поверхности которого происходит накопление другого вещества, носит название *адсорбента,* а поглощаемое вещество – *адсорбтива* или *адсорбата.*

Адсорбция может идти на поверхности раздела следующих фаз: газ-твердое тело, раствор-твердое тело, газ-раствор.

Величина адсорбции Γ (количество адсорбированного вещества в кмолях, рассчитанное на 1 м^2 поверхности или на 1 кг адсорбента) для данного адсорбента и данного адсорбтива зависит от двух термодинамических параметров: температуры T и давления p при газообразном адсорбтиве и от температуры и концентрации с при адсорбции из раствора. Если величину адсорбции относят к единице поверхности, то она зависит еще и от поверхности адсорбента.

Таким образом, величину адсорбции принято выражать весовым (x) количеством адсорбтива на единицу поверхности (S) или отношением количества адсорбтива на единицу массы (m) адсорбента. В первом случае величину адсорбции обозначают через

$$\Gamma = \frac{x}{S} \text{ (кмоль/м}^2\text{)},$$

а во втором случае $\Gamma = \frac{x}{m}$ (кмоль/кг).

Первый способ удобен для теоретических выводов и принципиально более правилен, но не всегда применим, т. к. необходимо знать удельную поверхность (S) адсорбента. Второй же способ для теоретических обобщений менее удобен, но он проще, т. к. определение веса (массы) адсорбента m, а также определение количества поглощенного адсорбтива x не представляет

затруднений, а поэтому этот способ нашел применение в практических расчетах.

Изучение адсорбции началось с изучения адсорбции газов углем немецким ученым К. Шееле и русским химиком Т.Е. Ловицем (1785).

Сорбция. Описание взаимодействия молекул адсорбата и молекул адсорбента представляет весьма сложную и до сих пор не решенную задачу. Силы взаимодействия адсорбента и адсорбата, определяющие адсорбцию, различны, и обычно рассматривают два крайних случая, когда адсорбция характеризуется физическими либо химическими взаимодействиями: так называемая физическая или химическая адсорбция. Следовательно, в зависимости от природы действующих сил различают *физическую адсорбцию и хемосорбцию.*

Физическая адсорбция возникает за счет ван-дерваальсовых взаимодействий. Физическая адсорбция характеризуется хорошей обратимостью, отсутствием стехиометрических соотношений. При повышении температуры происходит уменьшение физической адсорбции. Тепловые эффекты физической адсорбции по своим значениям близки к теплотам сжижения или испарения (обычно 10 …80 кДж/моль). Например, такова адсорбция благородных газов на угле.

Химическая адсорбция (хемосорбция) осуществляется только путем химического взаимодействия. Здесь адсорбция почти необратима, тепловой эффект близок к энергии образования химических соединений.

Так как хемосорбция является химическим процессом, требующим энергии активации порядка 40 …129 кДж/моль, повышение температуры способствует хемосорбции в отличие от физической адсорбции. Примером такой адсорбции является адсорбция кислорода на вольфраме или кислорода на серебре при повышенных температурах.

При химической адсорбции молекулы адсорбата, связанные с адсорбентом прочными химическими силами, не могут перемещяться по поверхности последнего (*локализованная адсорбция).*

В отличие от хемосорбции при физической адсорбции могут иметь место как *нелокализованная* адсорбция, когда молекулы адсорбата способны передвигаться по поверхности адсорбента, так и *локализованная* адсорбция.

С повышением температуры локализованная физическая адсорбция может переходить в нелокализованную.

Все три величины *Г, Т, С* (или *р*) находятся друг с другом в определенной функциональной зависимости, выражаемой математически общим термодинамическим уравнением, которое часто называют уравнением адсорбции

$f(Г, T, C)=0$ или $f(Г, T, p)=0$

откуда

$Г= f(T, C)$ или $Г= f(T, p)$

Из общих уравнений вытекают частные уравнения:

1 $Г = f(C)$

$Г = f(p)$ } при $T=$ *const* –уравнение изотермы адсорбции;

2 $Г = f(T)$ при $p=$ *const* – уравнение изобары адсорбции;

3 $Г = f(T)$ при $C=$ *const* –уравнение изопикны адсорбции;

4 $Г = f(T)$ при $Г=$ *const* – уравнение изостеры адсорбции.

Конкретные уравнения, устанавливающие математическую взаимозависимость этих функций (прямую, обратную, степенную, логарифмическую и т. д.), для различных случаев могут быть выведены на основе молекулярно-кинетических представлений (например, для уравнения изотермы), или посредством термодинамического метода. Часто вывести такие уравнения не удается. В таких случаях используют эмпирические уравнения, полученные при использовании опытных данных (например, уравнение изотермы Фрейндлиха).

Часто используют графический метод, когда теоретическая связь не ясна, представления функциональной зависимости в виде разного рода кривых – изотерм, изобар, изостер, изопик. Типичные примеры таких кривых приведены на рис. 19.

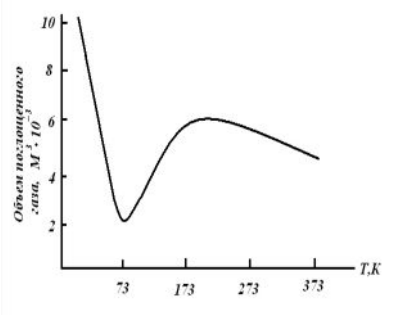


Рис. 19. Зависимость адсорбции от температуры при адсорбции H_2 на Ni

Как уже указывалось, физическая адсорбция протекает самопроизвольно, и этот процесс является динамическим: наряду с адсорбцией идет обратный процесс – десорбция, которая характеризуется удалением адсорбированных молекул с поверхности адсорбента. Скорость адсорбции со временем уменьшается, а скорость десорбции увеличивается.

Такие изменения происходят до тех пор, пока обе скорости не станут одинаковыми, т. е. пока не наступит адсорбционное равновесие: адсорбция ⇔ десорбция.

6.2. Общие признаки адсорбции

Адсорбцию можно охарактеризовать тремя общими признаками:

1 термодинамической обратимостью, т. е. равновесием двух взаимно противоположных процессов – адсорбции и десорбции адсорбция ⇔ десорбция;

2 экзотермичностью процесса, что указывает на его самопроизвольное протекание и тесное взаимодействие между веществами адсорбента и адсорбтива;

3 малой энергией активации, т. е. низким энергетическим барьером, а, следовательно, большой скоростью его протекания, т. е. большим значением $\frac{d\Gamma}{d\tau}$ и $\frac{d\sigma}{d\tau}$.

Следует отметить, что адсорбция с энергетической стороны имеет много общего с обратимыми экзотермическими химическими реакциями, однако от них и от хемосорбции отличается гораздо меньшей величиной теплового эффекта.

6.3. Виды адсорбции

Их удобнее классифицировать по агрегатному состоянию двух соприкасающихся фаз, на границе которых происходит изменение концентрации одного из компонентов, частицы (молекулы, ионы, мицеллы) которого подвижны. В качестве адсорбента может быть жидкая или твердая фаза, а в качестве адсорбтива – фаза из чистой жидкости, газовая фаза или фаза из жидкого раствора.

Используя указанное количество адсорбентов и адсорбтивов, можно привести пять адсорбционных систем:

1 адсорбция газа на твердом теле. Система состоит из двух компонентов;

2 адсорбция на поверхности раздела жидкость-газ (состоит чаще всего из смеси пара растворителя и воздуха);

3 адсорбция на поверхности “твердое вещество-жидкость”;

4 адсорбция на границе двух несмешивающихся жидкостей;

5 адсорбция на границе раствор-твердое вещество.

Ловиц подробно описал поглощение красящих веществ углем и предложил использовать угли для промышленной очистки растворов от вредных примесей, например, очистки спирта от сивушных масел, для устранения запаха питьевых вод и т. д.

6.4. Адсорбционные силы. Межмолекулярные силы

Адсорбционных сил, как сил особого рода, не существует. Физическая адсорбция связана с обычными межмолекулярными силами. Но разница в том, что они действуют между молекулами (или атомами), находящимися в разных фазах. В уравнении Ван-дер-Ваальса

$$(\pi + \frac{a}{A^2})(A - b) = RT,$$

где a – константа Ван-дер-Ваальса, характеризующая силу межмолекулярного взаимодействия; b – эффективная площадь сечения молекулы ($b \approx A_o$); π – сила молекулярных ударов или поверхностное давление; силы между молекулами учитываются константой a. Энергия сил между молекулами изменяется с расстоянием по обычной потенциальной кривой

$$\Delta U = \int f dr.$$

Общее выражение дается потенциалом Леннард-Джонса

$$\Delta U = -Cr^{-6} + Br^{-12}, \qquad (57)$$

где первый член характеризует энергию притяжения; второй – энергию отталкивания, обусловленного взаимодействия электронных оболочек. Вслед за разработкой теории ван-дер-ваальсовых сил возникли представления Дебая о дипольных составляющих межмолекулярного взаимодействия. Лондон, используя понятия квантовой механики, высказал положения о дисперсионной составляющей сил межмолекулярного взаимодействия. Электростатические силы, возникающие между постоянными и индуцированными диполями, характеризуются двумя основными параметрами – постоянным дипольным моментом μ и поляризуемостью a (способностью электронных оболочек к деформации при воздействии электрического поля). Характерным параметром дисперсионных сил является основная (характеристическая) частота дисперсионного спектра колебаний атома υ_o; $h\upsilon_o = I$, где h – постоянная Планка; I – ионизационный потенциал.

Энергия взаимодействия между двумя молекулами в газовой фазе записывается как сумма эффектов, связанных с отдельными составляющими: ориентационной (U_{op}), индукционной ($U_{инд}$), дисперсионной ($U_{дисп.}$) и энергии отталкивания ($U_{отталк.}$). Величину U отсчитывают от нулевого уровня, отвечающего бесконечно большому расстоянию между молекулами

$$U = U_{op} + U_{инд} + U_{дисп.} + U_{отталк}. \qquad (58)$$

В соответствии с теорией межмолекулярных сил все три компонента энергии притяжения пропорциональны r^{-6} (см. 57) и

для двух одинаковых молекул могут быть выражены, соответственно, следующим образом:

$$U = -\frac{1}{r^{-6}}\left(\frac{2\mu^4}{3kT} + 2\mu^2\alpha + \frac{3}{4}hv_o a^2\right) + \mathrm{Br}^{-12}. \qquad (59)$$

Из данного уравнения следует, что энергия взаимодействия убывает обратно пропорционально шестой степени расстояния, а сила – седьмой. Следует отметить, что лишь ориентационный эффект является функцией температуры. Расчеты, проведенные для различных газов, показывают, что вклад $U_{инд.}$ составляет в большинстве случаев не более 5 %; $U_{ор.}$ – велика для сильно полярных молекул (например, для H_20, CH_20 и др.); $U_{дисп.}$ – всегда значительна и составляет для этих молекул ~20 %, а для слабо полярных молекул достигает 100 %.

Дальнодействие межмолекулярных сил заметно уже на расстоянии, сравнимым с толщиной адсорбционных слоев, достигающей тысяч ангстрем. Квантомеханический подход не разрешает проблемы дальнодействия. В уравнение (59) следует вводить поправку в $U_{дисп.}$ "эффекта запаздывания", тогда лондоновское взаимодействие еще более ослабляется с расстоянием; эффект запаздывания становится заметным при $r \geq 10^3$ Å; на малых расстояниях им можно пренебречь.

Для понимания природы дальнодействия необходимо учесть, что в акте адсорбции молекула адсорбата взаимодействует не с одним, а со всеми ближайшими атомами адсорбента, т. е. с некоторым объемом твердой фазы.

Адсорбцию полярных и неполярных молекул рассмотрим на кристаллической ионной решетке, поскольку только для них параметры решетки постоянны и известны.

6.5. Адсорбция полярных молекул

При сближении (от $r=\infty$ до $r=r_o$) полярной молекулы к одному ближайшему иону кристаллической решетки происходит изменение энергии системы, которое может быть выражено как

$$U = -\upsilon \int_{r}^{\infty} f dr \,, \tag{60}$$

где υ – число молекул, адсорбированных 1 г поверхности адсорбента

$$\upsilon = \gamma s_o = \frac{s_o}{A_o} \,, \tag{61}$$

s_o – удельная поверхность, см^2/г; r_o – ближайшее расстояние между молекулой и решеткой, равное сумме половины длины молекулы и радиуса иона.

Энергию взаимодействия системы ион-диполь рассчитывали для U_{op} и $U_{дисп.}$ Полагая, что $U_{инд.} \approx -U_{отталк.} \approx 5$ %, то суммой этих эффектов можно пренебречь.

Для расчета энергии ориентационного взаимодействи $U_{op.}$ Возьмем ион в поле диполя. Из электростатики известно, что в этом случае

$$F = zeH, \tag{62}$$

$$H = \frac{2\mu}{r^3} \,, \tag{63}$$

где H – напряженность поля в направлении оси диполя; z – заряд иона; $\bar{a}$ –заряд электрона.

Из уравнений 60 – 63 следует

$$U_{op.} = -2\mu z e \upsilon \int_{r_o}^{\infty} \frac{dr}{r^3} = -\frac{ze\mu\nu}{r^2{}_o} \,. \tag{64}$$

Уравнение (64) указывает, что U_{op} медленно убывает с r_o. Значительные работы по адсорбции теоретического и прикладного характера проведены Дубининым М.М., Цветом М.С., Ильиным Б.В., Фрумкиным А.Н. и др. Были определены теплоты смачивания (чистой теплоты адсорбции H_20 на $BaSO_4$ и др.) и проведен расчет по уравнению (64). Установлено, что измеренная теплота адсорбции подтверждает теорию адсорбционного иондипольного взаимодействия в первом приближении.

6.6. Адсорбция неполярных молекул

Силы Лондона-Ван-дер-Ваальса определяют, в основном, адсорбцию неполярных молекул на ионных кристаллах. Расчет взаимодействия молекулы адсорбата со всеми атомами адсорбента может быть проведен путем интегрирования по объему твердой фазы (рис. 20).

Рассмотрим взаимодействие молекулы с атомами, расположенными в тонком объеме твердого тела между двумя сферическими поверхностями с радиусами r и $r+dr$.

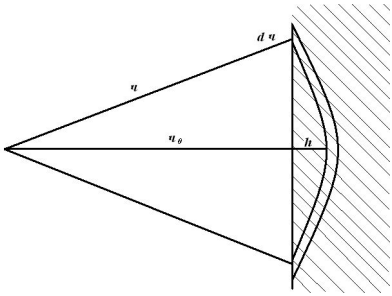


Рис. 20. Схема взаимодействия молекулы с твердой фазой адсорбента

Число этих атомов

$$ndV = ns_k dr, \qquad (65)$$

где n – число атомов в единице объема твердого тела; s_k – поверхность сферического сегмента в твердом теле, равная

$$s_k = 2\pi rh, \qquad (66)$$

где $h = r - r_o$.

Энергия взаимодействия молекулы с атомами в объеме dV равна

$$dU_{дисп.} = -\frac{\beta}{r^6} ndV, \qquad (67)$$

где $\beta = \frac{3}{4} h\upsilon_o \alpha^2$ (см. 59).

Подставляя ndV с учетом уравнений (65) и (66) в уравнение (67), находим

$$dU_{дисп.} = -\frac{\beta}{r^5} 2\pi n\,(r - r_o)dr. \qquad (68)$$

Полная $U_{дисп.}$ получается интегрированием по всему объему адсорбента

$$dU_{дисп.} = -2\pi n\beta \int_{r_o}^{r=\infty} \frac{r - r_o}{r^5}\, dr = -2\pi n\beta \Big/ -\frac{1}{3r^3} + \frac{r_o}{4r^4} \Big/_{r_o}^{\infty}.$$

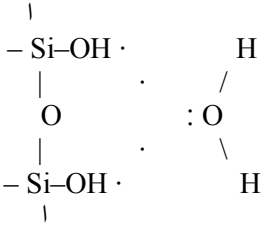
Вводя общий знаменатель $12r^3_o$, получим

$$U_{дисп.} = -\frac{\pi n\beta}{6r^3_o} \qquad (69)$$

Из уравнения (69) следует, что энергия уменьшается пропорционально кубу расстояния. Расчеты, выполненные Лондоном, показали, что вычисленные $U_{дисп.}$ составляют 10 % от измеренных. Эти расхождения между теорией и практикой связаны с нестрогостью выражения для $U_{дисп}$ в уравнении (59); и необходимо интегрирование заменить суммированием по всем дискретным ионам решетки. Эти неточности были устранены Орром с учетом квантовомеханических приближенных теорий Кирквуда-Мюллера.

6.7. Адсорбция и водородная связь

В адсорбционное взаимодействие значительный вклад может внести образование водородной связи между адсорбатом и адсорбентом, например при адсорбции H_20 на силикагеле



Исследование “водородной составляющей” адсорбционных сил важно, т. к. адсорбенты силикатного типа играют огромную роль как в природных адсорбционных процессах (горные породы, грунты, почвы), так и в многочисленных технических приложениях (например, силикагель, белая сажа, цеолиты) адсорбции и катализа.

Для оценки составляющей энергии адсорбции, обусловленной водородной связью, применяют сравнительный метод. Измеряют величину теплоты адсорбции q_a двух близких по строению веществ. Одно вещество образует водородную связь (I), а другие – нет (II). Разность измеренных величин дает водородную составляющую, если остальные составляющие энергии адсорбции одинаковы. Для выяснения этого проводят контрольные измерения q_a при адсорбции этих веществ на другом адсорбенте, не образующем водородных связей, например, на угле; в этом случае значения q_a должны быть близкими. Теплота образования водородной связи

$$q_{a,н} = (q_{a,I} - q_{a,II}) - (q_a^o{}_{,I} - q_a^o{}_{,II}), \qquad (70)$$

где индекс “0” относится к контрольному опыту на втором адсорбенте.

Расчет по уравнению (70) дает следующее значение теплоты образования водородной связи $U_{a,H} \approx 29{,}30$ кДж/моль. Близкие значения найдены и для других пар веществ на адсорбентах силикатного типа. Следовательно, указанную величину можно считать характеристикой водородной составляющей энергии адсорбции. Значение этой величины позволяет оценить, например, поверхностную плотность гидроксильных групп по измерению q_a, если величина s определена независимым путем.

6.8. Динамика адсорбционного процесса

Рассмотрим явление адсорбции с позиции динамического подхода Лэнгмюра, развиваемого в работах де Бура. Молекулы газа ударяются о поверхность твердого тела, вызывая либо упругие соударения (молекула отразится от поверхности под углом), либо задержку (молекула задерживается некоторое время

в поверхностном слое, а затем перейдет в газовую фазу). Направление движения не будет зависеть от начального, т. е. молекула адсорбата не сохранит “памяти пути”.

В адсорбционном слое молекула будет находиться до тех пор, пока не получит за счет флуктуации теплового движения необходимой энергии, достаточной для преодоления энергии адсорбции. За время пребывания молекул на поверхности происходит теплообмен между адсорбентом и адсорбатом. Аналогичным путем нагревается воздух, контактирующий с нагретой солнцем почвой и водой, с горячей печью и т. д. Этот результат адсорбции очень важен для человека, иначе без такого теплообмена жизнь на земле была бы невозможна.

Задержка молекул на поверхности приводит к увеличению концентрации газов в поверхностном слое, т. е. к адсорбции. Следовательно, сущность адсорбции состоит в пребывании молекул на поверхности в течение определенного времени τ, называемого *временем адсорбции.*

Количество адсорбированного вещества γ (молекул/см^2) пропорционально времени τ и числу молекул n, соударяющихся с единицей поверхности в единицу времени [молекул/(см^2·с)]. Основное динамическое уравнение адсорбции имеет вид

$$\gamma = n \cdot \tau. \qquad (71)$$

Число молекул, соударяющихся с поверхностью в единицу времени, определим на основании кинетической теории газов уравнением

$$n = \frac{Np}{\sqrt{2\pi MRT}}\ , \qquad (72)$$

где N – число Авогадро; M – молекулярная масса газа.

Расчеты по уравнению (72) показывают, что число n очень велико. Этим объясняется поглощение влаги многими веществами – гигроскопичность, например, неорганическими солями, крахмалом, даже сравнительно сухого воздуха. Например, при относительной влажности воздуха 10 % давление паров p = 1,75 мм.рт.ст. при 20 ^{o}C. При этих условиях $n \approx 10^{21}$ молекул/(см^2·с). Площадь, занимаемая молекулой H_20 на поверхно-

сти, равна $A=10^{-15}$ см^2, тогда число молекул в плотном слое γ составляет 10^{15} молекул/см^2. Монослой образуется за $\tau=\frac{\gamma}{n}=\frac{10^{15}}{10^{21}}=10^{-6}$ с. Значит, процесс адсорбции идет мгновенно.

Даже в условиях глубокого вакуума (10^{-8} мм.рт.ст.) расчет по уравнению (72) дает $n=10^{13}$ молекул/ (см^2·с), а монослой может образовываться за 100 с. В межзвездных облаках монослои образуются за несколько лет. Свечение "хвостов" комет обусловлено десорбцией газов при прохождении кометы в окрестности Солнца (нагревание). Стекающий газ возбуждается излучением Солнца и светится позади кометы.

При динамическом равновесии между паром и поверхностным слоем твердого тела или жидкости, число ударяющихся молекул n должно быть равно числу десорбирующихся молекул n_v

$$n=n_v. \qquad (73)$$

Первая величина определяется свойствами пара, а вторая – зависит от адсорбционных сил. При равновесии эти величины равны и кажется (макроскопически), что ничего не происхоидит.

В действительности же оба процесса идут, и десорбция, в частности испарение, идет с большой скоростью, поскольку n велико. Расчет скорости испарения воды n_v с водной поверхности по уравнению (73) дает величину, равную 9 т/(ч·м^2); эта величина на 5 порядков превышает реальную скорость испарения [~1,5 кг/(сут.·м^2)]. Расхождение объясняется тем, что бóльшая часть выходящих молекул возвращается обратно в жидкость из приповерхностного слоя; кроме того, при испарении понижается темпаратура T, что приводит к уменьшению равновесного значения p.

Важной величиной, характеризующей адсорбционный процесс, является время адсорбции τ. Экспериментально время адсорбции можно определить так. Молекулярный пучок направляют на поверхность вращающегося диска через узкое отверстие, прорезанное в неподвижном, сильно охлажденном диске, который расположен параллельно первому. Молекулы, задерживаясь на вращающемся диске, движутся вместе с ним, затем

рассеиваются и конденсируются на поверхности неподвижного первого диска. По сдвигу пятна, зная скорость вращения и геометрические параметры, можно найти τ. Так для атомов *Cd* на стекле было установлено, что τ – вполне реальная величина и ее значения лежат в интервале 10^{-6}–10^{-12} с, сильно изменяясь с температурой. Для Ar на стекле $\tau = 3\cdot10^{-5}$ при 90 К и $75\cdot10^{-5}$ с при 78 К.

Френкель в 1924 г. получил зависимость τ (времени адсорбции) от T

$$\tau=\tau_o\cdot e^{\frac{Q_a}{RT}}, \qquad (74)$$

где τ_o – период колебания молекулы в направлении нормальном к поверхности; Q_a – молярная теплота адсорбции.

Сущность статического вывода этого уравнения можно понять на основе следующих представлений. Поток десорбции (количество молекул в единицу времени) с площади 1 см^2 может быть выражен либо через общее число молекул адсорбированного вещества γ, либо через число "активных " молекул γ", обладающих энергией, равной или большей чем Q_a и отрывающихся от первого толчка

$$\frac{\gamma}{\tau}=\frac{\gamma^{\bullet}}{\tau_o}. \qquad (75)$$

Число этих молекул определяется законом Больцмана

$$\gamma"=\gamma\cdot e^{\frac{-Q_a}{RT}}. \qquad (76)$$

Подставляя γ" из уравнения (76) в уравнение (75), получаем уравнение Френкеля (74), которое позволяет вычислить τ, исходя из величины Q_a, доступной экспериментальному определению. Период τ_o близок к периоду колебаний атомов в решетке адсорбента и имеет порядок 10^{-13} с. Период τ_o вычисляют, используя уравнение Линдемана:

$$\tau_o= 4{,}75\cdot10^{-13}\sqrt{\frac{Mv^{-2\backslash3}}{Tïë}}, \qquad (77)$$

где M – молекулярная масса; $\bar{\nu}$ – мольный объем (в степени 2/3); $T_{пл}$ – температура плавления адсорбента.

Из уравнения (74) следует, что τ сильно зависит от T и Q_a, поскольку температура и теплота адсорбции стоят в показателе степени.

Таблица 13

Значения времени адсорбции τ в зависимости от теплоты адсорбции Q_a

Вид адсорбции	Q_a кДж/моль	τ, с	Вид Адсорбции	Q_a кДж/моль	τ, с
Физическая	0,4186	$1{,}2\cdot10^{-13}$	Химическая	22,8020	$2\cdot10^{-2}$
	6,2802	$1{,}3\cdot10^{-12}$		83,7360	$1\cdot10^{2}$
	16,7672	$1\cdot10^{-10}$		104,6700	$6\cdot10^{5}$ (неделя)
	41,868	$3\cdot10^{-6}$		125,6040	$4\cdot10^{9}$ (>100 лет)
				167,6720	10^{17}
				615,4596	10^{97}

Из табл. 13 следует, как сильно влияет Q_a (молярная теплота адсорбции) на величину τ (времени адсорбции). Например, Q_a = 83,7360 кДж/моль, τ< 2 мин., для 125,6040 кДж/моль – оно больше столетия.

При высоких значениях Q_a процесс адсорбции практически необратим и сорбированные молекулы нельзя удалить никакой откачкой, поскольку они будут находиться на поверхности в течение τ и равновесие практически не устанавливается.

Уравнение (74) позволяет подсчитать скорость удаления молекул из поверхностного слоя, зная Q_a= -U_a. Из уравнений (71) и (73) следует

$$n_v = \frac{\gamma}{\tau_o} \mathrm{e}^{\,-Q_a/RT} \quad . \tag{78}$$

Температура входит в экспоненту (74), поэтому с ростом T резко уменьшается τ, следовательно, и количество адсорбированного вещества γ, согласно уравнению (71). С другой стороны, с ростом T

(и уменьшением τ) быстрее наступает адсорбционное равновесие и увеличивается скорость сопутствующего процесса, обычно лимитирующего адсорбцию, а именно – диффузии адсорбата в узкие поры адсорбента. Поэтому технологическое регулирование адсорбционного процесса посредством изменения T определяется поставленной задачей наиболее *полного* или *наиболее быстрого* поглощения газа. В первом случае следует уменьшать T, во втором – вести процесс при высокой температуре.

Оценка скорости адсорбции и диффузии весьма важна для расчетов адсорбционных и каталитических процессов. Прохождение фронта газа через капилляры (зерна катализатора, поры в грунтах и почвах, и т. д.) описывается уравнением Клаузинга, выведенным для режима разряженного газа, для которого число соударений молекул меньше числа столкновений их со стенкой

$$\bar{t} = \frac{\ell^2}{2d\bar{u}} + \frac{\ell^2\tau}{2d^2}, \qquad (79)$$

где $\bar{t}$ – среднее время прохождения фронта газа через капилляр длиной ℓ и диаметром d; $\bar{u}$ – средняя скорость свободного пробега молекул газа. Первый член выражает аэродинамические характеристики потока (упругие столкновения со стенкой), второй – ограничения, связанные с задержкой молекул на твердой поверхности с последующим рассеянием их во всех направлениях.

В табл. 14 приведены значения $\bar{t}$, вычисленные для потоков H_2 и C_3H_8 через поры силикагеля размером $d = 10^{-6}$ см, $\ell = 10^{-2}$ см. Значения $\bar{t}$ приведены раздельно для двух членов уравнения (79).

Таблица 14

Параметры, характеризующие поток газов через капилляр

Газ	Q_a, кДж/моль	τ, с	$\bar{u}$, см/с	$\bar{t}$, с	
				(I)	(II)
H_2	5,4428	10^{-12}	$15\cdot10^4$	$3\cdot10^{-4}$	$+5\cdot10^{-5}$
C_3H_8	5,0241	10^{-4}	$1\cdot10^4$	$5\cdot10^{-3}$	+5000

Несмотря на различие в скоростях в один порядок и размерах молекул газов, скорость прохождения фронта различается в миллионы раз. Это связано с задержкой C_3H_8 на силикагеле. Это используется для разделения на "молекулярных ситах" газовых смесей на отдельные компоненты, близкие по размерам молекул. Для этого газовую смесь пропускают через колонку с адсорбентом.

Молекулы адсорбата могут находиться на поверхности адсорбента длительное время. При этом происходит непрерывный обмен энергией между молекулами адсорбата и адсорбента. В случае получения молекулой адсорбата импульса, нормальная составляющая которого превысит Q_a, она покидает поверхностный слой. Если же импульс будет направлен, в основном, тангенциально к поверхности, молекула будет скользить по ней, сталкиваясь с другими молекулами. Такая поверхностная подвижность молекул составляет физическую основу явлений растекания и смачивания.

6.9. Адсорбция в растворах на границе газ-жидкость

Поверхностные явления, происходящие на поверхности растворов, уже рассмотрены на рис. 21.

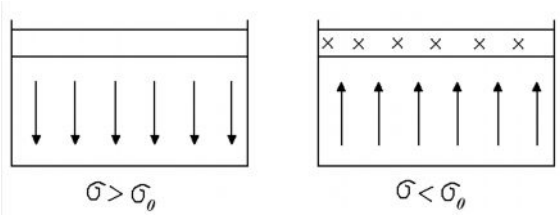


Рис. 21. Схема отрицательной (слева) и положительной (справа) адсорбции на поверхности раствора

Теоретические исследования процесса адсорбции на границе раздела жидкость-газ показали, что величину адсорбции Γ удается связать не только с температурой T и концентрацией C,

но и также и с поверхностным натяжением σ. Такая зависимость впервые найдена термодинамическим путем Гиббсом (1876 г.).

Свободная поверхностная энергия F уже нами рассмотрена ранее. Она равна произведению поверхности S на поверхностное натяжение σ

$$F = S \cdot \sigma . \qquad (80)$$

Из уравнения следует, что F может быть уменьшена как за счет уменьшения поверхности, так и за счет понижения поверхностного натяжения σ. Увеличением же поверхностного натяжения, например изменением состава раствора, можно увеличить F.

Если в растворе содержится вещество, перенос которого в поверхностный слой требует больше энергии, чем перенос молекул растворителя, то будет происходить уменьшение этого вещества в поверхностном слое, и растворенного вещества в поверхностном слое будет меньше, чем в слое такой же толщины в объеме раствора.

Рассмотрим упрощенный вывод уравнения Гиббса.

Пусть нам дан раствор, содержащий 1 моль растворенного ПАВ (поверхностно-активные вещества уменьшают поверхностное натяжение жидкости) в объеме V. Допустим, что в состоянии равновесия поверхность раствора S содержит избыток адсорбированного вещества, равный 1 молю, т. е. мы устанавливаем величину адсорбции, равную $\Gamma = \frac{1 \text{ìîëü}}{S \text{ì}^2}$. Рассмотрим теперь изотермический и обратимый процесс переноса количества вещества dx из объема в поверхностный слой. При этом система совершает осмотическую работу против сил диффузии, противодействующих увеличению концентрации у поверхности, равную Vdp (где p – осмотическое давление). Эта работа совершается за счет уменьшения поверхностной энергии $S \cdot \sigma$. Общее изменение свободной энергии в замкнутой системе при постоянном объеме и температуре T равно нулю, то

$$Vdp + Sd\sigma = O, \qquad (81)$$

$$d\sigma = -\frac{VdP}{S} . \qquad (82)$$

Переходя от осмотического давления к концентрации, используют соотношение Вант-Гоффа $p = CRT$ и $dp = RTdC$ и учитывая, что в рассматриваемом примере $C = \frac{1 \text{ìîëü}}{V\ddot{e}}$ и $\Gamma = \frac{1 \text{ìîëü}}{S\text{ì}^2}$, после подстановки и простых преобразований уравнения (82) , в целях нахождения S для выражения

$\Gamma = \frac{1 \text{ìîëü}}{S\text{ì}^2}$ получим

$$\Gamma = -\frac{\tilde{n}}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \qquad (83)$$

где Γ – избыток концентрации растворенного вещества в единице поверхности жидкости по отношению к концентрации его в объеме раствора; σ – поверхностное натяжение раствора; C – его молярная концентрация; R –газовая постоянная; T – абсолютная температура, c – концентрация раствора.

Производная поверхностного натяжения по концентрации выражает скорость изменения поверхностного натяжения с изменением концентрации, т. е. показывает поверхностную активность вещества.

Это уравнение показывает, что если поверхностное натяжение с концентрацией убывает, т. е. $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, то величина адсорбции положительна и $\Gamma > 0$, поскольку перед уравнением стоит минус. Если производная положительна, это значит, что поверхностное натяжение с увеличением концентрации увеличивается и Г в этом случае имеет отрицательный знак.

Если $\frac{d\sigma}{dC} = 0$, то на поверхности раствора по сравнению с его объемом нет изменения концентрации растворенного вещества.

Графическое построение уравнения Гиббса при $T = const$ ($RT = const$) дает кривую – *изотерму адсорбции* $\Gamma = f(C)_T$, схематический вид которой представлен на рис. 23 (при различных температурах – рис. 24); здесь же дана и кривая $\sigma = f(C)_T$.

Зависимость между величиной адсорбции и концентрацией не является прямолинейной, т. к. величина Г одновременно зависит также и от производной $-\frac{d\sigma}{dC}$, которая сама меняется с концентрацией. Только в области очень малых концентраций, где производная $-\frac{d\sigma}{dC} = const = max$, значение σ уменьшается, а величина Γ растет прямо пропорционально с, как это имеет место и при адсорбции газов по закону Генри. Максимальное падение σ и максимальное возрастание Γ в области разбавленных растворов объясняется наличием большого числа свободных мест в поверхностном слое раствора и особым – "лежачим" – расположением в нем длинных молекул ПАВ (как это показано на рис. 22), снижающим когезионные (межмолекулярные силы жидкости) в поверхностном слое раствора.

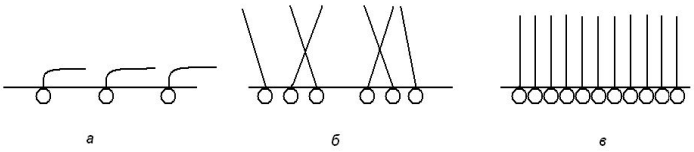


Рис. 22. Положение молекул ПАВ на поверхности водного раствора:
а – горизонтальная ориентация; б – промежуточная ориентация;
в – вертикальная ориентация

При больших концентрациях, как показывает кривая адсорбции на рис. 23, величина Γ достигает своего предела $\Gamma = const = \Gamma_\infty$, что характеризуется *полным адсорбционным насыщением* поверхностного слоя раствора. При этом поверхностная активность $\frac{d\sigma}{dC}$ имеет наименьшее значение. Состояние насыщения связывается с вертикальным (в виде "частокола") и плотнейшим расположением молекул растворенного вещества на поверхности раствора, о чем будет сказано при изложении теории Лэнгмюра.

Отношение $\frac{\tilde{A}}{\tilde{A}_\infty}$, показывающее, какую долю составляет величина адсорбции при данных условиях от ее максимальной величины при адсорбционном насыщении, по предложению П.А. Ребиндера получила название *степени насыщения,* или *степени покрытия* адсорбента. Численное значение Γ (например, в молях на 1м^2) может быть найдено графически путем построения изотермы адсорбции $\Gamma=f(C)$ по изотерме $\sigma=f(C)$, которая, в свою очередь, может быть построена на основании опытных данных определения поверхностного натяжения растворов при разных концентрациях (одним из описанных выше методов). Численное же значение Γ_∞ может быть теоретически рассчитано при помощи уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра, к которому мы обратимся ниже.

Следует отметить, что уравнение Гиббса более или менее удовлетворительно передает зависимость Γ от C только при больших разбавлениях.

При очень малых концентрациях, когда значение C приближается к ΔC, уравнение Гиббса при замене $\frac{d\sigma}{dC}$ на $\Delta\sigma/\Delta C$ переходит в уравнение

$$\Delta\sigma = \sigma_o - \sigma = p = RT\Gamma. \qquad (84)$$

В этом уравнении p аналогично давлению в поверхностном слое, $\Gamma=1/S$, где S –площадь, занимаемая адсорбированным веществом в поверхностном слое, тогда

$$pS=RT. \qquad (85)$$

Это уравнение является двухмерным аналогом уравнения состояния идеальных газов. Поэтому можно представить, что при очень малых концентрациях молекулы адсорбированного вещества находятся в поверхностном слое в псевдогазовом состоянии.

При введении поправок в уравнение Гиббса, учитывающих собственную площадь адсорбированных молекул S_o и силы взаимного притяжения между ними α, получим уравнение аналогичное уравнению Ван-дер-Ваальса

$$\Delta\sigma = \frac{RT}{S - S_o} + \frac{\alpha}{S^2}. \qquad (86)$$

С его помощью удается определить зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации растворов в широком интервале концентраций. По аналогии с уравнением Ван-дер-Ваальса уравнение (83) называют *уравнением состояния адсорбционного слоя*.

Чтобы уравнение Гиббса стало применимым при всех значениях концентраций, необходимо молярную концентрацию C заменить активностью α или произведением концентрации на коэффициент активности $C\gamma$, как это делается во всех термодинамических уравнениях, касающихся растворов

$$\Gamma = -\frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d\alpha} = -\frac{C\gamma}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d(C\gamma)}. \qquad (87)$$

Зная величину адсорбции Γ, можно для каждой концентрации (или активности) легко рассчитать величину поверхностной активности того или иного растворенного вещества

$$-\frac{d\sigma}{dC} = G = \frac{RT\tilde{A}}{\tilde{N}}. \qquad (88)$$

Поверхностную активность $-\frac{d\sigma}{dC}$ иногда обозначают буквой G в честь Гиббса, а ее величину в таких случаях выражают в особых единицах – *Гиббсах* (1 Гиббс = 10^{-3} Дж/м^2: 1 моль).

Уравнение Гиббса показывает, что величина Γ при $C=const$ находится в обратной (антибатной) зависимости от температуры, однако не просто в обратно пропорциональной, а в более сложной, т. к. и величина $\frac{d\sigma}{dC}$ изменяется с температурой. Понижение температуры ведет к увеличению адсорбции, а ее повышение – к десорбции. Общее представление о влиянии температуры на адсорбцию дает схематических ход изотерм $\Gamma = f(C)$ при разных температурах (рис 24).

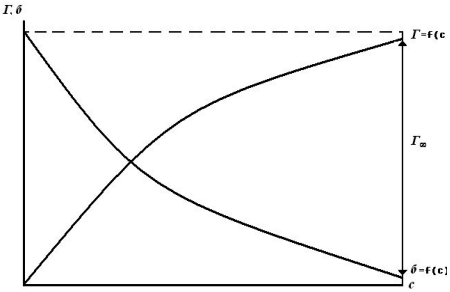


Рис. 23. Изотермы адсорбции и поверхностного натяжения.

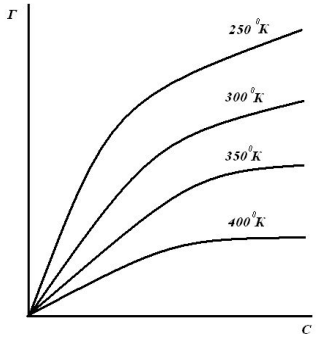


Рис. 24. Изотермы адсорбции при различных температурах

Термодинамическое уравнение Гиббса, особенно в форме (87) теоретически имеет универсальное значение, т. е. оно в принципе применимо не только к рассматриваемому виду адсорбции, но и ко всем другим. На практике же его применяют лишь тогда, когда в адсорбционной системе можно непосредственно определить величину σ адсорбента, т. е. применяют для систем газ-жидкость и жидкость-жидкость. Практическое применение в бóльшей мере имеет теоретическое уравнение Лэнгмюра и эмпирическое уравнение Фрейндлиха.

6.10. Адсорбция на твердой поверхности

Твердые тела, также как и жидкости, обладают определенным запасом свободной поверхностной энергии и стремятся снизить ее до минимального в данных условиях значения. Свободную энергию поверхности твердого тела можно снизить в результате адсорбции веществ, частицы которых имеют силовое поле меньшей интенсивности, чем у частиц твердого тела. Таким образом, на поверхности твердого тела могут адсорбироваться вещества, понижающие поверхностное натяжение этого тела.

Поскольку адсорбция сопровождается уменьшением свободной энергии системы, она является процессом самопроиз-

вольным. Твердое тело может адсорбировать газы, пары жидкостей и растворенные в жидкости вещества. Один из широко применяемых адсорбентов – активированный уголь обладает большой пористостью и громадную удельную поверхность, достигающую 10^6 м^2/кг.

Если рассматривать явление адсорбции во времени, то в начале скорость адсорбции больше скорости десорбции. По мере протекания процесса скорость адсорбции уменьшается, а скорость десорбции увеличивается. Это наблюдается до тех пор, пока обе скорости не сравняются и не наступит динамическое равновесие, которое называется *адсорбционным равновесием.*

До установления адсорбционного равновесия концентрация адсорбтива в объеме постепенно уменьшается, а его концентрация на поверхности адсорбента увеличивается. И при достижении равновесия концентрации остаются постоянными при данной температуре. Концентрация, соответствующая состоянию равновесия, азывается *равновесной концентрацией.*

Адсорбционное равновесие зависит от температуры и концентрации адсорбтива.

Адсорбция есть процесс экзотермический: поглощение вещества поверхностью адсорбента сопровождается выделением энергии. И наоборот, отрыв вещества от поверхности (десорбция) идет с поглощением тепла. Адсорбционное равновесие подчиняется приципу Ле-Шателье: повышение температуры сдвигает равновесие в сторону эндотермического процесса, т. е. в сторону десорбции. Иными словами, с повышением температуры количество адсорбированного вещества уменьшается, с понижением температуры – увеличивается.

Зависимость адсорбции от концентрации уяснить не трудно. Увеличение концентрации молекул адсорбтива в объеме увеличит и то количество, которое оседает на поверхности адсорбента; следовательно, чем больше концентрация, тем больше адсорбция, и наоборот.

Зависимость адсорбции от концентрации при постоянной температуре может быть изображена графически при помощи *изотермы адсорбции (рис.25).*

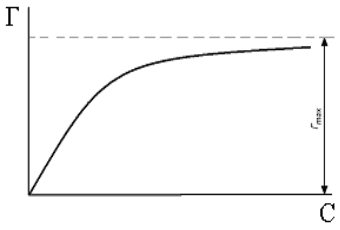


Рис 25. Изотерма адсорбции.

По оси абцисс – равновесная концентрация *С*, ординат – величина адсорбции *Г*. Определение количества адсорбированного вещества, приходящегося на единицу поверхности адсорбента, требует знания величины поверхности. Как правило, поверхность адсорбента не гладкая, а пористая или порошкообразная и его видимая поверхность резко отличается от поверхности, принимающей участие в адсорбции. В этих случаях адсорбцию рассчитывают на единицу массы, предполагая, что масса адсорбента прямо пропорциональна его суммарной поверхности.

В 1916 г. Лэнгмюр вывел уравнение изотермы адсорбции на основе молекулярно-кинетических (статических) представлений. Ее часто называют теорией молекулярной адсорбции Лэнгмюра. В основе этой теории лежат следующие положения:

1 Положение Лэнгмюра о природе адсорбционных сил;
2 Положение Лэнгмюра о мономолекулярности адсорбционного слоя;
3 Положение Лэнгмюра об ориентированном расположении частиц в адсорбционном слое.

Адсорбция является локализованной и вызывается силами, близкими к химическим.

Поверхность всякого адсорбента дискретна: на ней имеются *адсорбционные центры (часто их называют активными центрами)*, число которых определяется числом молекул, атомов, ионов с нескомпенсированными межмолекулярными или межатомными, или межионными силами, за счет которых и происходит адсорбция частиц адсорбента (рис. 26).

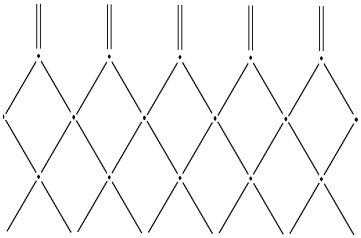


Рис. 26. Схема адсорбции по Лэнгмюру

Такими центрами являются различные выступы. Например, на поверхности кристалла известкового шпата есть выступы высотой в 10^{-7} –10^{-12} м. Тонко отпалированные зеркала имеют выступы $3 \cdot 10^{-10}$ м. Некоторые считают за активные центры границы зерен, углы кристаллов и т. д.

Большая ненасыщенность силового поля активных центров позволяет удерживать на них молекулы газа. Чем меньше данный атом связан с другими атомами, находящимися в поверхностном слое адсорбента, тем сильнее на них адсорбция.

Активный центр обладает малым радиусом действия и способен насыщаться одной молекулой адсорбата. В результате этого на поверхности адсорбента может образовываться только один слой адсорбата, т. е. образуется *мономолекулярный слой*. Положение о мономолекулярном слое вытекает из характера адсорбционных сил – *химических сил*, действие которых не распространяется дальше, чем на диаметр одной молекулы $\sim 10^{-10}$ м.

Адсорбированные молекулы удерживаются данным активным центром только в течение определенного промежутка времени, а затем отрываются от него и переходят в газовую фазу. Затем на активном центре адсорбируется и потом десорбируется новая молекула и т. д. Время пребывания молекулы в адсорбированном состоянии сильно зависит от температуры.

Такой подход позволяет достаточно просто рассчитать предельную величину адсорбции на единицу поверхности адсорбента (1 м^2) для полного адсорбционного насыщения, т. е. величину $\Gamma_{max,}$, когда все адсорбционные центры заняты частицами адсорбента. Таким образом, величина Γ_{max} должна являться мерой полного адсорбционного насыщения, которой всякая адсорбционная система теоретически должна достигать при температурах, близких к абсолютному нулю, т. е. когда кинетиче-

ская энергия движущейся частицы адсорбтива тоже приближается к нулю и больше не препятствует ее "оседанию" на адсорбционный центр.

Очевидно, величина адсорбции Γ при данных условиях (прежде всего, далеких от абсолютного нуля) должна быть всегда меньше Γ_{max} и составлять лишь какую-то ее часть. Величина Γ должна находиться в определенной зависимости от внешних факторов: температуры и концентрации C (или давления p) адсорбтива и от природы взаимодействующих между собою веществ адсорбента и адсорбтива. При определенных значениях T и C *(p)* в силу обратимости адсорбции на поверхности адсорбента должно установиться равновесие, при котором число адсорбирующихся частиц на 1 м^2 адсорбента за единицу времени должно равняться числу десорбирующихся частей в единицу времени.

Лэнгмюр для вывода уравнения *изотермы адсорбции (T=const)* принял, что на 1 м^2 поверхности адсорбировано n молекул, каждая из которых занимает площадь S. Тогда доля занятой площади составит $S{\cdot}n$, свободная площадь составит $1–S{\cdot}n$. Скорость десорбции v_1 пропорциональна занятой площади

$$v_1 = k_1 S{\cdot}n, \tag{89}$$

где k_1 –константа скорости процесса десорбции.

Скорость адсорбции v_2 пропорциональна равновесной концентрации вещества в растворе C и доле свободной площади

$$v_2 = k_2{\cdot}C(1–S{\cdot}n), \tag{90}$$

где k_2 – константа скорости процесса адсорбции.

В состоянии равновесия $v_1 = v_2$, а, следовательно,

$$\frac{Sn}{C(1-Sn)} = \frac{\kappa_2}{\kappa_1} = k, \tag{91}$$

откуда

$$S{\cdot}n = \frac{\kappa C}{1+\kappa C}. \tag{92}$$

Поскольку $n = N_A{\cdot}\Gamma$ (где N_A –число Авогадро) и для адсорбционного насыщения $n_{max} = N_A{\cdot}\Gamma_{max}$, можно написать

$$\frac{S \cdot n}{S \cdot n_{max}} = \frac{\tilde{A}}{\tilde{A}_{max}}. \tag{93}$$

Очевидно, что при насыщении вся площадь 1 м^2 занята, а, следовательно,

$$S \cdot n_{\max} = 1 \quad \text{и} \quad S \cdot n = \frac{\tilde{A}}{\tilde{A}_{max}}. \tag{94}$$

Подставляя в уравнение (94) величину $S \cdot n$ из уравнения (92), получим

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{\kappa \tilde{N}}{1 + \kappa \tilde{N}} \tag{95}$$

Разделив на k числитель и знаменатель и, принимая 1/ k=α, получим уравнение Лэнгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{\tilde{N}}{\alpha + \tilde{N}}, \tag{96}$$

где α – постоянная величина (при $T=const$) довольно сложного вида, зависящая от температуры: численно она равна той равновесной концентрации, при которой половина поверхности адсорбента занята адсорбтивом, а другая половина остается свободной, т. е. когда $\Gamma = 0{,}5\Gamma_{max}$.

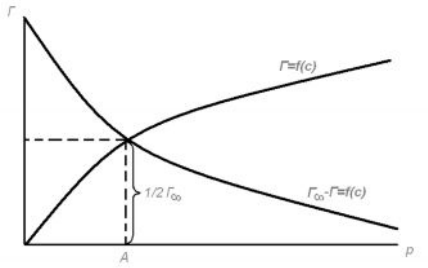


Рис. 27. Изотермы адсорбции по Лэнгмюру

Из вывода уравнения видно, что α имеет физический смысл константы равновесия сорбции; C – равновесная концентрация адсорбтива, т. е. не начальная, а устанавливающаяся в жидкой или газовой фазе в момент адсорбционного равновесия.

Графическое построение этого уравнения дает кривую $\Gamma = f(C)$ – изотерму адсорбции (рис. 27) такого же вида, как и изотермы,

построенные по уравнению Гиббса. Анализ уравнения Лэнгмюра приводит к выводам, сделанным нами ранее:

1) при очень малых концентрациях, когда $C \to 0$, $\Gamma = \Gamma_{max} \cdot C/\alpha$, т. е. величина адсорбции прямо пропорциональна концентрации (подчинение закону Генри). Следовательно, изотерма адсорбции должна представлять собой вначале прямую линию. Это и наблюдается в действительности.

2) при $C \to max$, т. е. при больших концентрациях величиной α в уравнение Лэнгмюра можно пренебречь. Тогда уравнение примет вид

$$\Gamma = \Gamma_{max}.$$

Данное равенство показывает, что при достаточно больших концентрациях адсорбтива адсорбция достигает предела и уже больше не зависит от концентрации, что также соответствует действительности.

Таким образом, уравнение Лэнгмюра достаточно точно отображает установленную опытным путем зависимость адсорбции от концентрации при постоянной температуре. Однако следует указать, что вычисленные по формуле Лэнгмюра величины адсорбции не всегда совпадают с величинами, найденными опытным путем, что не дает возможности применять уравнение Лэнгмюра ко всем случаям адсорбции.

6.11. Уравнение Фрейндлиха

Другим уравнением изотермы адсорбции, которое дает хорошие результаты в случае адсорбции из растворов средней концентрации (это и ограничивает его применение), является найденное эмпирическим путем уравнение Фрейндлиха. Он предположил, что масса адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящаяся на единицу массы адсорбента, должна быть пропорциональна равновесному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для твердого вещества, адсорбируемого из раствора), возведенной в какую-то дробную степень. Другими словами, чем выше давление и чем больше концентрация растворенного вещества, тем больше вещества

будет адсорбироваться на поверхности, однако пропорциональность должна носить не прямой, а экспоненциальный характер. Это положение выражается эмпирическим уравнением

$$\frac{\tilde{o}}{m} = k \cdot C^{\frac{1}{n}}, \qquad (97)$$

где x – количество адсорбированного вещества, выраженное в молях;

m – навеска адсорбента, кг; k, n – константы (для данного случая адсорбции).

Константа k представляет собой количество вещества, адсорбированное 1 кг адсорбента при C = 1моль/л (в уравнении C можно заменить, в случае адсорбции газов, на равновесное давление p). Для каждого адсорбтива константа k имеет свое численное значение при одном и том же адсорбенте, т. е. она характеризует способность данного адсорбтива адсорбироваться определенным адсорбентом. Константа n также имеет различные значения для разных веществ, адсорбирующихся одним и тем же адсорбентом.

Приведенные выше уравнения имеют ту практическую ценность, что позволяют рассчитать адсорбцию данного адсорбтива на данном адсорбенте, соответствующую определенной равновесной концентрации адсорбтива. Для расчетов по (96), (97) необходимо предварительно найти численные значения входящих в них констант. Их можно вычислить, подставив в уравнения экспериментальные значения адсорбции и концентрации и решив систему двух уравнений с двумя неизвестными.

Чаще применяется более удобный графический метод определения констант. Для этого уравнение (97) представляют в логарифмической форме

$$lg\frac{\tilde{o}}{m} = lgk + \frac{1}{n} lgC. \qquad (98)$$

Полученное логарифмическое уравнение изображают графически; по оси абсцисс откладывают lgC, а по оси ординат – $lg\frac{\tilde{o}}{m}$, найденные опытным путем. Уравнение (98) есть уравне-

ние первой степени, поэтому графическое изображение его дает прямую линию (рис. 28).

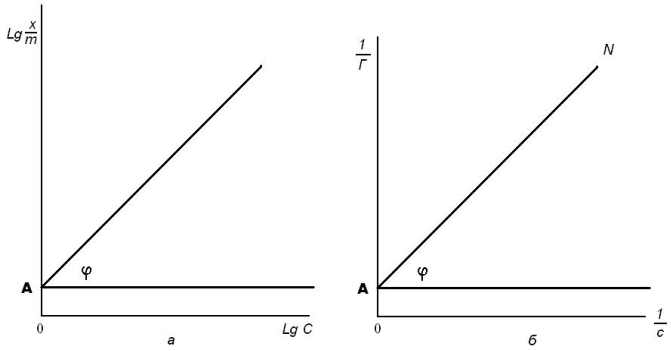


Рис. 28. Изотермы адсорбции в логарифмических координатах

Отрезок АО, отсекаемый прямой на оси ординат, равен *lgk*. Зная *lgk*, находят *k*. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс *(tgφ)* равен коэффициенту $\frac{1}{n}$. Определив *tgφ,* находят *n*.

Чтобы определить графическим методом константы в уравнении изотермы адсорбции Лэнгмюра, его преобразуют так, чтобы оно приняло явно выраженный вид уравнения прямой. Разделив единицу на обе части уравнения, получим

$$\frac{1}{\tilde{A}} = \frac{1}{\frac{\tilde{A}_{max}C}{\alpha + C}}, \quad \frac{1}{\tilde{A}} = \frac{\alpha + C}{\tilde{A}_{max}C}, \quad \frac{1}{\tilde{A}} = \frac{\alpha}{\tilde{A}_{max}C} + \frac{C}{\tilde{A}_{max}C} \qquad (99)$$

или окончательно

$$\frac{1}{\tilde{A}} = \frac{1}{\tilde{A}_{max}} + \frac{\alpha}{\tilde{A}_{max}C}. \qquad (100)$$

По данному уравнению строят график, откладывая по оси абсцисс эксперимательные значения $1/C$, а по оси ординат – соответствующие значения $1/\Gamma$. (рис. 28, *б)*. Отрезок АО равен дроби $1/\Gamma_{max}$ в уравнении (100). Величина этого отрезка дает, таким образом, воз-

можность вычислить одну из констант уравнения Лэнгмюра, а именно Γ_{max}. Тангенс угла φ, образуемого прямой AN с положительным направлением оси абсцисс, равен дроби $\frac{\alpha}{\tilde{A}_{max}}$ в уравнении (100). Зная Γ_{max}, легко вычислить другую константу – α.

Одним из важных природных сорбентов является почва. Находясь в контакте с воздухом, содержащим водяной пар, она способна сорбировать воду. Это свойство почвы называют *гигроскопичностью.*

Построенные по экспериментальным данным изотермы сорбции водяного пара почвой имеют вид, представленный на рис. 29.

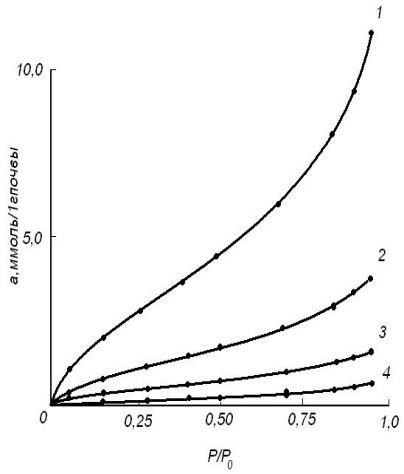


Рис. 29. Зависимость величины адсорбции $H_20_{пар}$ почвой от относительной упругости пара:
1 – фракция почвы с размерами частиц 0,002 мм;
2 – 0,002–0,006 мм;
3 – 0,006–0,02 мм;
4 – 7 > 0,02 мм

Здесь по оси абцисс отложены значения относительной упругости водяного пара в воздухе (p – равновесная упругость пара, p_o – упругость насыщенного пара при данной температуре), а на оси ординат – количество сорбированной воды в молях на 1 кг почвы. В пределах значений относительной упругости пара от 0 до 0,38 процесс сорбции подчиняется уравнению Фрейндлиха. При дальнейшем увеличении относительной упругости водяного пара сорбция растет (кривая загибается кверху), т. е. здесь она уже не

подчиняется уравнению Фрейндлиха. Это можно объяснить сложностью почвенного состава, неоднородностью поверхности ее частиц и особенностями структуры. Увеличение сорбции, особенно отчетливо выраженное в области большой относительной упругости водяного пара, объясняют возможностью полимолекулярной адсорбции, а также капиллярной конденсацией.

6.12. Теория полимолекулярной адсорбции

Экспериментально установлено, что при адсорбции паров встречаются изотермы адсорбции, правая часть которых круто поднимается кверху, что свидетельствует о взаимодействии адсорбированных слоев молекул с адсорбатом, когда адсорбированные молекулы наслаиваются друг на друга. Для объяснения этого явления и описания, так называемых, *S*-образных изотерм адсорбции М. Поляни (1915) предложил теорию полимолекулярной адсорбции. В основе его теории лежат следующие положения.

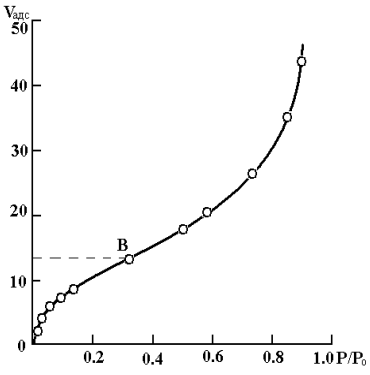


Рис. 30. Изотерма полимелекулярной адсорбции

Адсорбция создается чисто физическими силами.

На поверхности адсорбента нет активных центров, а адсорбционные силы действуют вблизи поверхности адсорбента, образуя непрерывное силовое поле.

Силовое поле, обуславливающее адсорбцию, действует на расстояния, которые больше, чем размеры отдельных молекул адсорбента. Иными словами, у поверхности адсорбента существует так называемый *адсорбционный объем*, который заполняется адсорбирующимися молекулами адсорбата. Связывание адсорбтива продолжается и после образования мономолекулярного слоя. Воз-

можна полимолекулярная адсорбция за счет физических и адсорбционных сил вблизи поверхности.

Адсорбционные силы не зависят от температуры и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не изменяется.

Обе рассмотренные теории адсорбции – теория молекулярной адсорбции Лэнгмюра и теория полимолекулярной адсорбции не могут описать с достаточной полнотой сложного процесса адсорбции.

6.13. Теория БЭТ

С. Брунауэр, П. Эммет и Е. Теллер в сороковые годы XX в. попытались обобщить теорию Лэнгмюра и теорию М. Поляни применительно к адсорбции паров, которая затем получила название теории БЭТ.

Основное положение этой теории следующее.

На поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров.

Взаимодействия соседних адсорбированных молекул в первом и последнем слоях отсутствуют.

Авторы вывели уравнение, обобщающее представления И. Ленгмюра и М. Поляни:

$$\frac{p}{V(p_o - p)} = \frac{1}{V_M C} + \frac{C-1}{V_M C} \cdot \frac{p}{p_o}, \qquad (101)$$

где p_o – давление насыщенного пара; V – объем адсорбированного газа при данном давлении газа p; $V_м$ – объем адсорбированного газа в монослое; $C = \cdot e$ ($\Delta\varepsilon$ – разность между теплотой адсорбции газа в первом слое и теплотой сжижения газа).

Находя зависимость левой части уравнения (101) от p/p_o, получают на графике прямую линию, наклон которой равен $C - 1/(V_м C)$, а отрезок на оси ординат $1/(V_м C)$. Отсюда можно определить величины $V_м$ и C.

Из значения $V_м$ (соответствующего также точке B (рис. 30) может быть определена полная адсорбирующая поверхность адсорбента S, что имеет важное практическое значение, а из

значения *C* вычисляется теплота адсорбции газа в монослое (обычно около 8…10 кДж/моль). Например, адсорбирующая поверхность 1 кг силикагеля составляет $5 \cdot 10^5$ м^2/кг, а активированного угля – до $1 \cdot 10^6$ м^2/кг.

6.14. Капиллярная конденсация

Сущность капиллярной конденсации заключается в том, что парообразное вещество, проникая внутрь тела по порам (капиллярам), сначала адсорбируется на стенках пор сорбента, а затем конденсируется в них – переходит в жидкое состояние. Как и всякий процесс конденсации, капиллярная конденсация может происходить только в определенных условиях температуры, давления пара и при достаточном смачивании жидким сорбтивом поверхности данного сорбента. Далее слои этой жидкости соединяются, заполняя частично самые тонкие капилляры жидкостью. В случае смачивания жидкостью стенок капилляра образуется, как известно, вогнутый мениск. Из физики известно, что давление пара над вогнутой поверхностью жидкости меньше, чем над плоской поверхностью, и тем меньше, чем тоньше капилляр.

Зависимость давления насыщенного пара жидкости от формы ее поверхности можно объяснить качественно. На плоской поверхности молекула испытывает притяжение со стороны большого числа окружающих ее соседних молекул. Наоборот, молекула, расположенная на выпуклой поверхности, испытывает притяжение со стороны меньшего числа молекул, чем молекула на плоской поверхности.

Скорость отрыва молекул от вогнутой поверхности меньше, чем скорость их отрыва от плоской поверхности, поэтому в условиях равновесия, когда пространство насыщено парами данной жидкости, давление пара над вогнутой поверхностью меньше, а над плоской поверхностью больше. Из-за различия в давлении насыщенного пара над поверхностями разной формы пор, ненасыщенный по отношению к плоской поверхности, может оказаться насыщенным и даже пересыщенным по отношению к вогнутой поверхности. Этим объясняется то, что в веществах с сильно развитой системой капил-

ляров (например, в почвах) пары воды и других жидкостей конденсируются при условиях, когда эти пары не являются насыщенными по отношению к плоской поверхности.

Конденсация водяных паров в почвенных капиллярах играет существенную роль в водном режиме почв. Ход процесса капиллярной конденсации следует представлять себе так. Сначала в результате адсорбции на стенках капилляров образуется мономолекулярный слой адсорбтива, который постепенно утолщаясь, переходит в полимолекулярный слой. Дальнейший ход процесса приводит к заполнению жидкостью всего сечения капилляра. Жидкость, заполняющая капилляр, состоит из двух частей – адсорбированной пленки, связанной со стенками капилляра, и конденсата, заполняющего внутренность капилляра. Измерение объема жидкости, заполняющей капилляры пористого сорбента, дает возможность, вычислить внутреннюю поверхность этого сорбента и таким образом определить его пористость.

На явлениях адсорбции и, главным образом, капиллярной конденсации основана рекуперация (возвращение в производство) летучих растворителей, теряющихся при технологических процессах.

6.15. Адсорбция на границе твердое тело-жидкость

Твердые тела, как и жидкости, обладают поверхностной энергией, которая у них значительно больше, чем у жидкостей. Этим объясняется свойство твердых тел адсорбировать на своей поверхности различные вещества, а также свойство смачиваться определенными жидкостями. Как в том, так и в другом случае свободная поверхностная энергия твердого тела уменьшается.

Вода, будучи полярной жидкостью (ее молекулы представляют собой диполи), смачивает, как правило, твердые тела, которые состоят из ионов или полярных молекул. Смачивание наблюдается в том случае, когда силы притяжения между молекулами жидкости слабее сил притяжения между молекулами жидкости и твердого тела, т. е. условие самопроизвольного растекания капли определяется неравенством $\sigma_{тг} > \sigma_{тж}$, при котором происходит замена поверхности с большей свободной энергией

на поверхность с меньшей свободной энергией. В этом случае процесс растекания приводит к уменьшению запаса свободной энергии в системе (рис. 31, *а*). От соотношения этих сил зависит степень смачивания твердого тела жидкостью; различают смачивание *полное и неполное.* Количественной характеристикой степени смачивания служит так называемый *краевой угол,* или, иначе, *угол смачивания.* Краевой угол определяют как угол между твердой поверхностью и касательной в точке соприкосновения трех фаз. Поскольку этому определению удовлетворяют два угла, условились отсчитывать Θ в сторону жидкой фазы[2]. В случае полного смачивания жидкость растекается по поверхности твердого тела до тех пор, пока не покроет ее мономолекулярным слоем; угол смачивания в этом случае равен нулю.

На рис. 31 представлены различные случаи смачивания и соответствующие им краевые углы, образующиеся при нанесении капли жидкости на поверхность твердого тела. Из рисунка следует, что краевой угол смачивания необходимо измерять со стороны жидкости. В первом случае угол смачивания острый ($\Theta < 90^o$), что характеризует хорошую смачиваемость. Во втором случае $\Theta > 90^o$, поверхность не смачивается жидкостью. Смачивание тем меньше, чем больше угол Θ.

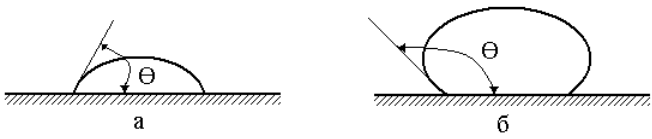


Рис. 31. Краевые углы смачивания:
а – поверность смачивается жидкостью;
б – поверхность не смачивается жидкостью

Условия смачивания описываются математическим выражением, известным как закон Юнга:

[2] В системах типа $ТЖ_1Ж_2$ Θ отсчитывают в сторону более полярной из двух жидких фаз (обычно воды).

$$cosQ = \sigma_{тг} - \sigma_{тж} / \sigma_{жт}.$$

Поверхность твердого тела, хорошо смачивающаяся водой ($\Theta < 90^o$), называется *г и д р о ф и л ь н о й*. Поверхность твердого тела, плохо смачивающаяся водой ($\Theta > 90^o$), но хорошо смачивающаяся неполярными углеводородными жидкостями, называется *г и д р о ф о б н о й* или *олеофильной* (лат. *олеум* – масло и греч. *филио* –люблю). В практике возникает потребность в одних случаях повысить гидрофильность поверхности твердого тела, в других, наоборот, усилить ее гидрофобность. В первом случае говорят о *г и д р о ф и л и з а ц и и* поверхности, во втором – о ее *г и д р о ф о б и з а ц и и*.

Следует отметить, что гидрофильную поверхность можно сделать гидрофобной, а гидрофобную – гидрофильной. Для этого на твердой поверхности адсорбента создают адсорбционный слой из ПАВ, например, мыла, жирных кислот. Если гидрофильную поверхность обработать раствором жирной кислоты, поверхность станет гидрофобной. Молекулы кислоты, ориентируясь таким образом, что полярные группы молекул обращены к поверхности адсорбента, а углеводородные радикалы – в воздух, адсорбируются на поверхности и сообщают ей гидрофобные свойства. Капли воды, как следует из рис. 32,

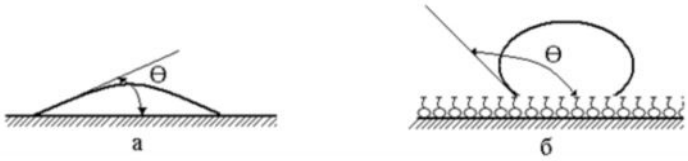


Рис. 32. Гидрофобизация поверхности:
а – гидрофильная поверхность; б – поверхность, гидрофобизированная поверхностно-активным веществом

образуют на поверхности тупые краевые углы и уже не смачивают ее. Аналогичное явление имеет место и при гидрофобизации тканей, кожи; они становятся водонепроницаемыми в результате пропитки их соответствующими гидрофобными веществами, не теряя при этом воздухопроницаемости. В качестве последних

нашли широкое применение кремнийорганические жидкости. Гидрофобизация цемента и шифера значительно повышает их водонепроницаемость, морозостойкость и срок службы. Весьма полезна гидрофобизация ветровых стекол автомобилей и самолетов. Гидрофобизация фарфоровых изоляторов во много раз увеличивает их электрическое сопротивление (в условиях возможного увлажнения) при наличии влаги в окружающей среде.

На избирательном смачивании основан такой важнейший технологический процесс как *флотация,* нашедший широкое применение при обогащении руд.

После обработки определенными веществами водной суспензии измельченной руды смачивающая способность минералов резко снижается. При продувании воздуха через суспензию пузырьки прилипают к частицам этого минерала и выносят их вверх. Смачивание играет важную роль в деле защиты растений от вредителей и болезней, и поэтому оно заслуживает особого рассмотрения.

При соприкосновении твердого тела с чистой жидкостью может быть адсорбция молекул жидкости на поверхности твердого тела. При этом выделяется теплота. Количество теплоты, выделяющейся при погружении 1 г порошкообразного адсорбента в данную жидкость, называется *теплотой смачивания.* В табл. 15 даны теплоты смачивания различных веществ.

Таблица 15

Теплоты смачивания некоторых веществ

Адсорбент	Теплота смачивания, Дж/кг	
	Вода	Бензол
Силикагель	80,22	-
Почва	39,77	12,14
Торф	61,98	10,88
Уголь	48,56	118,48

Теплота смачивания характеризует интенсивность адсорбционного взаимодействия сухого твердого вещества с жидкостью. Из

табл. 16 видно, что наибольшей активностью по отношению к воде обладает силикагель, а по отношению к бензолу – уголь.

6.16. Адсорбция электролитов из растворов твердыми адсорбентами

Адсорбция электролитов играет важную роль во многих явлениях, таких как поглощение питательных веществ почвой, поступление минеральных веществ из почвы в клетки растительных организмов и т. д.

Сильные электролиты в водных растворах диссоциируют на ионы, т. е. на заряженные частицы, которые являются носителями электрического заряда. Адсорбция ионов, т. е. переход из объемной фазы в поверхностный слой, сопровождается перераспределением зарядов, возникновением электрического поля в области поверхностного слоя. Например, переход катионов из объемной жидкой фазы на границу с твердой приводит к тому, что последняя заряжается положительно, а жидкая – отрицательно, и в поверхностном слое возникает *двойной электрический слой (ДЭС) зарядов,* подобный конденсатору с двумя заряженными обкладками (теория Гельмгольца-Перрена). Однако их теория недостаточна для объяснения электрокинетических явлений, т. к. толщина двойного слоя Гельмгольца-Перрена очень мала и приближается к молекулярным размерам. В то же время в результате гидродинамических исследований было установлено, что место разрыва (плоскость или граница скольжения) при перемещении твердой и жидкой фаз относительно друг друга всегда находится в жидкой фазе на сравнительно большом расстоянии от межфазной границы. Толщина слоя жидкости, “прилипающего” в этих условиях к твердой поверхности, больше толщины двойного электрического слоя Гельмгольца-Перрена.

Теория Гельмгольца-Перрена не верна, т. к. не описывает эффект Дорна или потенциал протекания. Явления электрофореза и электроосмоса по их теории практически невозможны.

Вопросы к главе 6.

1 Дать определение поверхностной энергии и поверхностного натяжения.

2 Покажите связь между величиной поверхностного натяжения и силами молекулярного взаимодействия.

3 Иллюстрируйте примерами принцип минимума свободной энергии применительно к поверхностной энергии.

4 Дайте определение понятиям: сорбция, адсорбция, абсорбция, десорбция. Приведите примеры.

5 Что такое активированная адсорбция и капиллярная конденсация? Покажите это на примерах.

6 Какие факторы влияют на адсорбцию? В чем выражается их действие?

7 Пользуясь принципом Ле Шателье, определите, как будет изменяться величина адсорбции с повышением температуры. Изобразите график, показывающий эту зависимость.

8 Приведите уравнения, выражающие зависимость адсорбции от давления. При всяких ли давлениях справедливы эти уравнения?

9 Изобразите график, показывающий зависимость адсорбции газа твёрдым телом от давления. Покажите, какой вид будет иметь уравнение Фрейндлиха для каждой из трёх областей графика:области Генри, переходной области и области насыщения.

10 Существует ли связь между эмпирическим уравнением Фрейндлиха и уравнением Лэнгмюра?

11 В чём состоит сущность графического метода определения констант в уравнении Фрейндлиха и в уравнении Лэнгмюра?

12 Что такое обменная адсорбция? Каково её практическое значение?

13 В чём отличие физической адсорбции от хемосорбции?

14 Уголь А адсорбирует из водных растворов солянокислый хинин при малых концентрациях хуже, а при больших лучше, чем уголь В. Начертите изотермы адсорбции для угля А и угля В.

15 Что такое ПАВ? Какими свойствами обладает ПАВ? Приведите примеры поверхностно-активных веществ.

16 Назовите области применения ПАВ.

17 В чем сущность моющего действия мыла?

18 Сущность правила Траубе и иллюстрируйте его примерами.

19 Приведите уравнение Гиббса и покажите, между какими величинами выражена в нем связь.

20 В чём различие между физической адсорбцией и хемосорбцией?

21 Чем характеризуется адсорбционное равновесие? Покажите влияние на него концентрации адсорбтива и температуры.

22 Напишите уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха. Объясните значение входящих в них величин. Как определить константы в этих уравнениях?

23 Опишите процесс капиллярной конденсации.

24 Изложите сущность метода БЭТ определения удельной активной поверхности адсорбента. Начертите изотерму полимолекулярной адсорбции, сравните её с изотермой адсорбции по Лэнгмюру.

25 Что такое краевой угол смачивания? Что характеризует его величина?

26 В чём сущность гидрофилизации и гидрофобизации поверхностей? Каково их практическое значение?

27 Что такое теплота смачивания? Что характеризует её величина?

28 Сформулировать правило уравнивания полярностей П.А. Ребиндера. Пояснить его примерами.

29 В чём сущность обменной адсорбции?

30 Что такое иониты: катиониты и аниониты?

31 Написать уравнение ионного обмена Б.П. Никольского.

32 Изобразить схему процесса деминерализации воды с помощью ионитов.

33 Какая адсорбция называется специфической?

34 В чём сущность хроматографии? Каково её практическое значение?

35 Как образуется двойной электрический слой в результате адсорбции ионов?

Методика решения типовых задач

Задача 1. Определите поверхностное натяжение жидкости, если в капилляре с диаметром $d = 1 \cdot 10^{-3}$ м она поднимается на высоту $h = 32{,}6 \cdot 10^{-3}$ м. Плотность жидкости $\rho = 1000$ кг/м^3. Краевой угол смачивания $\Theta = 0^{\circ}$.

Решение. При использовании метода поднятия жидкости в капилляре для расчёта применяют уравнение Жорена:

$$\sigma = \frac{\rho g h r \cos\theta}{2};$$

$$\sigma = \frac{10^3 \cdot 9{,}81 \cdot 32{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 1}{2} = 79{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}.$$

Задача 2. При адсорбции азота на активированном угле при 220 К получены следующие данные:

p, Па.	1870	6100	18000	33000	70000
$a \bullet 10^3$, м^3/кг	5	14	23	32	41

Плотность газообразного азота $\rho = 1{,}25$ кг/м^3. Постройте изотерму адсорбции в линейных координатах. Рассчитайте константы a_∞ и k уравнения Лэнгмюра. Определите удельную поверхность активированного угля.

Решение. Площадь, занимаемая одной молекулой азота в насыщенном монослое, составляет $S_0 = 16 \bullet 10^{-20}$ м^2.

Линейная форма уравнения Лэнгмюра выражается $\frac{1}{a} = \frac{1}{a_\infty} + \frac{1}{a_\infty k \rho}$.

Определим $1/p$ и $1/a$:

$\frac{1}{\rho} 10^4$	5,36	1,63	0,30	0,14
$\frac{1}{a} 10^{-3}$	0,20	0,07	0,03	0,02

Строим график зависимости $\frac{1}{a}10^{-3} - \frac{1}{p}10^{4}$. По графику находим $1/a_\infty$ как отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат. Согласно графику $1/a_\infty = 20$; $a_\infty = 0{,}05$ м^3/кг. По графику тангенс угла наклона прямой $\text{tg}\ \alpha = \frac{1}{a_\infty k} = 332 \bullet 10^3$, откуда $k = 6 \cdot 10^{-5}$. Определим $S_{уд} = a_\infty N_A S_0$. Для расчета необходимо a_∞ выразить в моль/кг. Поэтому записываем $S_{уд} = \left(\frac{a_\infty \rho}{M}\right) N_A S_0$; окончательно имеем $S_{уд} = \left(\frac{0{,}05 \cdot 1{,}25}{28 \cdot 10^{-3}}\right) 6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 16 \cdot 10^{-20}$ м^2/кг $= 215 \cdot 10^3$ м^2/кг.

Задача 3. Определите поверхностную активность масляной кислоты на границе раствор-воздух при 283 К по следующим данным:

C, кмоль/м^3	0,00	0,02	0,05	0,10	0,25	0,50
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м^2	74	69	64	60	51	44

Решение. Построив по данным график зависимости $\sigma - C$, определяем $G_{C \to 0} = -tg\alpha = \frac{34}{0{,}115} = 296 \cdot 10^{-3}$ Дж·м/кмоль.

Задача 4. Вычислите удельную поверхность угольной пыли с диаметром частиц $d = 8 \cdot 10^{-5}$ м. Плотность угля $\rho = 1{,}8 \cdot 10^3$ êã/ì^3.

Решение. Под удельной поверхностью $S_{уд}$ системы с шарообразными частицами понимают отношение общей поверхности раздробленного вещества к единице массы или единице объема. Поверхность шарообразной частицы $S_ø = 4\pi r^2$.

Масса шарообразной частицы $m = 4/3\pi r^3 \rho$. Тогда

$$S_{уд} = \frac{S_Ø n}{mn} = \frac{4\pi r^2 n}{4/3\pi r^3 \rho n} = \frac{3}{r \pi},$$

где n – число частиц в единице объема.

$$S_{уд} = \frac{3 \cdot 2}{8 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-3}} \text{ì}^2 / \hat{e}\tilde{a} = 41{,}6 \text{ì}^2 \hat{e}\tilde{a}.$$

Задача 5. Рассчитайте ζ – потенциал частиц полистирольного латекса: смещение цветной границы золя a при электрофорезе составляет $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ м за время t, равное 60 мин. Напряжение, приложенное к концам электродов, E =115 В. Расстояние между электродами L=0,55 м. Диэлектрическую проницаемость среды принять равной 81. Вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{Ïà} \cdot \tilde{n}$. Электрическая константа $\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12} \hat{O} / \text{ì}$.

Решение. Уравнение Смолуховского, связывающее ζ – потенциал частиц с линейной скоростью электрофореза u_0, выражается как $\zeta = \dfrac{u_0 \, \eta}{\varepsilon \, \varepsilon_0 H}$, где $H = \dfrac{E}{L}$ – напряжённость внешнего поля.

$$u_0 = \frac{a}{t} = \frac{2 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{3600} \text{ì} / \tilde{n} = 0{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ì} / \tilde{n}; \qquad \acute{I} = \frac{115}{0{,}55} = 209 \hat{A} / \text{ì};$$

$$\zeta = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}7 \cdot 10^{-5}}{81 \cdot 8 \cdot 85 \cdot 10^{-12} \cdot 209} = 0{,}046 \text{ В}.$$

Задача 6. Проверьте применимость теории быстрой коагуляции (теории Смолуховского) к кинетике процесса коагуляции гидрозоля золота. Начальная численная концентрация золя $\nu_0 = 20 \cdot 10^{14}$ частиц/м^3; t – время от начала коагуляции. Определите графически время половинной коагуляции золя Θ, если T=300 К. Данные по кинетике коагуляции следующие:

T,с	0	30	60	120	240	480
$\nu \cdot 10^{-14}$, ÷àñòèö / ì^3 . .	20,0	14,7	10,8	8,25	4,90	3,00

Решение. При быстрой коагуляции изменение частиц во времени выражается уравнением

$$\nu = \nu_0 \frac{1}{1 + t/\Theta} \quad \text{и} \quad \frac{\nu}{\nu_0} = 1 + t/\Theta,$$

где Θ не зависит от времени коагуляции и является постоянной величиной. Зависимость $\frac{\nu_0}{\nu} - t$ представляет прямую, не проходящую через начало координат. Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен 1/ Θ. Построив график, определяем $tg\ \alpha = 1{,}25 \cdot 10^{-2}$ и Θ= 80 с. Теоретическое значение Θ – рассчитываем по уравнению $\Theta = \frac{3}{4} \cdot \frac{\eta}{kT\nu_0}$, где k – постоянная Больцмана, равная $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ *Äæ* ; η – вязкость воды равная $1 \cdot 10^{-3}$ *Ïà ·ñ.* Тогда

$$\Theta = \frac{3 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 20 \cdot 10^{14}} = 91{,}8 \ \ c.$$

В пределах ошибок опыта экспериментально найденное значение совпадает с теоретически рассчитанным. Можно считать, что слипание частиц золя золота в данных условиях происходит по типу быстрой коагуляции.

Задача 7. Рассчитайте энергию притяжения частиц кварца со средним радиусом $r = 1 \cdot 10^{-8}$ м в воде при расстоянии между ними h =10 нм, используя уравнение Гомакера

$$U_{ïð} = -\frac{Ar}{12h},$$

константу молекулярных сил А принять равной $0{,}5 \cdot 10^{-20}$ *Äæ* .

Решение.

$$U_{ïð} = -\frac{0{,}5 \cdot 10^{-20} \cdot 1 \cdot 10^{-8}}{12 \cdot 10^{-8}} = -0{,}04 \cdot 10^{-20} \ Äæ .$$

Задача 8. Рассчитайте размер частиц диоксида кремния, если известно, что время их оседания t на расстояние h= 10^{-2} м составляет 60 мин.

Плотности дисперсной фазы $\rho = 2{,}7 \cdot 10^3$ и дисперсной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3 \hat{e}\tilde{a}/\grave{i}^3$; вязкость среды $\eta = 1{,}5 \cdot 10^{-3}\ \ddot{I}\grave{a} \cdot \tilde{n}$.

Решение. По закону Стокса

$$r = \sqrt{\frac{9\eta\ u}{2(\rho - \rho_0)g}}; \qquad u = h/t = 10^{-2}/3600 \text{ м/с}.$$

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2}}{2(2{,}7 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^3) 9{,}81 \cdot 3600}} = 1{,}06 \text{ мкм}.$$

Задача 9. Определите вязкость глицерина, если он из вискозиметра вытекает через капилляр. Радиус капилляра $r = 1 \cdot 10^{-3}$ м, длина капилляра $l = 6 \cdot 10^{-2}$ м. Скорость течения $14 \cdot 10^{-10}\ м^3/с$ под давлением P=200 Па.

Решение. Согласно уравнению Пуазейля

$$\eta = \frac{\pi\ r^4 P}{8lv},$$

где v – скорость течения;

$$\eta = \frac{3 \cdot 14 \cdot 1 \cdot 10^{-12} \cdot 200}{8 \cdot 6 \cdot 10^{-2} \cdot 14 \cdot 10^{-10}} = 0{,}935 \text{ Па·с}.$$

Задача 10. Рассчитайте молекулярную массу поливинилового спирта по данным вискозиметрии: характеристическая вязкость $[\eta]$=0,15. Константы уравнения Марка-Гувинка составляют К= $4{,}53 \cdot 10^{-5}$; a=0,74.

Решение. Согласно уравнению $[\eta] = KM^{\alpha}$, отсюда

$$lgM = \frac{lg[\eta] - lg\,K}{\alpha} = \frac{lg\,0{,}15 - lg\,4{,}53 \cdot 10^{-5}}{0{,}74} = 4{,}75;$$

$$M = 56200.$$

Задача 11. Вычислить величину адсорбции аргона на угле при –78,3 °С в $см^3/г$ (приведенных к нормальным условиям), если давление аргона равно 75,8 мм.рт.ст., a = 3,698, $\frac{1}{n}$=0,6024.

Решение. Для расчета применяем уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха $\frac{x}{m} = a \cdot P^{1/n}$, где x – количество поглощенного вещества в молях или см^3; m –масса поглотителя в г; P – давление в мм.рт.ст; a и n –константы, характерные для данного процесса адсорбции (n>1). Подставляя опытные данные задачи в уравнение, рассчитываем адсорбцию

$$3{,}698 \cdot 75{,}8^{0{,}6024} = 50 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Задача 12. Вычислить величину адсорбции азота слюдой при температуре 90 К в см^3/г (приведенных к температуре 20 ^{o}С и давлению 760 мм.рт.ст.), если давление азота равно 23,8 мм.рт.ст., Γ_∞ = 38,9 см^3/г, b = 6,41.

Решение. Для решения задачи используем уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра $\Gamma = \Gamma_\infty \cdot P/ P + b$, где Γ – количество адсорбируемого вещества в молях (в нашем случае в см^3/г) единицей поверхности поглотителя (в нашем случае слюды). Подставляем в уравнение опытные данные, находим адсорбцию

$$\Gamma = 38{,}9 \cdot 23{,}8/ 23{,}8 + 6{,}41 = 30{,}6 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Задача 13. Исходя из следующих данных адсорбции азота на слюде при 90 К (приведенных к температуре 20 ^{o}С и давлению 760 мм.рт.ст.), графическим методом определить константы a и $^1/_n$ в уравнении Фрейндлиха:

P, мм.рт.ст.	4	7,4	13,0	17,3	34
$x/_m$	14,9	19,1	24,2	27,3	36,8

Решение. Для нахождения констант a и $^1/_n$ графическим методом необходимо построить график логарифмической изотермы адсорбции

$$lgx/_m = lga + {}^1/_n \, lgP.$$

При построении графика на оси абцисс откладываем lgP, а на оси ординат – $lgx/_m$, рис. 33.

lgP	0,602	0,869	1,114	1,238	1,532
$lgx/_m$	1,173	1,281	1,384	1,436	1,566

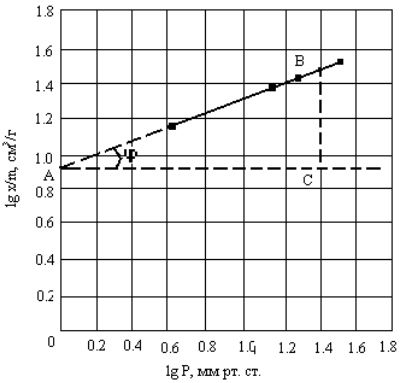


Рис. 33. Логарифмическая изотерма адсорбции азота слюдой

Из рис. 33 видно, что lga=0,924, a= 8,4, $^1/_n$= $tg\varphi$; $tg\varphi$ равен отношению противолежащему: $tg\varphi$=BC/AC; BC=0,58; AC=1,4; $^1/_n$=0,58/1,4= 0,414.

Задача 14. При адсорбции уксусной кислоты из водного раствора животным углем при 25 °С были получены при достижении равновесия следующие данные:

Начальная концентрация CH_3COOH, ммоль/мл	0,485	0,655	0,863	1,236	2,511	3,362
Равновесная концентрация CH_3COOH, ммоль/мл	0,018	0,031	0,062	0,126	0,471	0,882

Определить константы a и $^1/_n$ графическим методом.

Решение. Адсорбцию уксусной кислоты в миллимолях на 1 г угля находим по разности между начальной и равновесной концентрациями уксусной кислоты. Следовательно, $^x/_m$ ммоль/г соответственно равна: 0,467; 0,624; 0,801; 1,11; 2,04; 2,48. Находим логарифмы равновесных концентраций и соответствующих величин адсорбции и строим график логарифмической адсорбции (рис. 34).

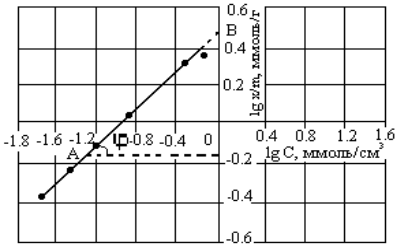


Рис. 34. Логарифмическая изотерма адсорбции уксусной кислоты животным углем

У части найденных логарифмов характеристика будет отрицательной, а мантисса – положительной. В таком виде логарифм нельзя отложить на графике. Предварительно его следует превратить в естественную форму, когда и характеристика и мантисса будут отрицательны. Например,

$$1g0{,}467 = \bar{1},\ 6693 = -0{,}3307.$$

1g C	-1,7447	-1,5086	-1,2076	-0,8996	-0,3270	-0,0545
1g $x/_m$	-0,3307	-0,2048	-0,0964	0.0453	0.3096	0,3945

Из рис. 34. находим, что $lg\ a = 0{,}445$, тогда $a = 2{,}786$.

$$^1/_n = tg\varphi = BC/\ AC = 0{,}62/1{,}4 = 0{,}44.$$

Задача 15. На основании опытных данных графическим методом рассчитать константы Γ_∞ и b в уравнении Лэнгмюра для адсорбции муравьиной кислоты из водного раствора углем:

Г, ммоль/г	0,124	0,186	0,238	0,267
Равновесная концентрация, ммоль/мл	0,002	0,005	0,014	0,055

Р е ш е н и е. Рассчитываем величины $^1/_\Gamma$ и $^1/_C$.

$^1/_\Gamma$	8,075	5,38	4,21	3,75
$^1/_C$	500	200	71,5	18,2

Для построения графика на оси ординат откладываем $^1/_{\Gamma}$, а на оси абцисс $^1/_{C}$. Прямую линию, полученную на графике, продолжаем до пересечения с осью ординат (рис. 35).

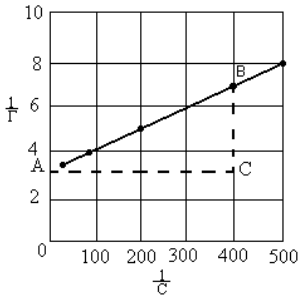


Рис. 35. Графическое определение Г и *b* для адсорбции муравьиной кислоты на угле

Отрезок оси ординат от начала координат до точки пересечения с прямой линией равен $^1/_{\Gamma\infty}$=3,6. Отсюда Γ_∞ = 0,278. Для определения константы *b* построим треугольник АВС. Тогда:

$$tg\varphi = b/\Gamma_\infty = BC/AC; \quad tg\varphi = 6{,}3 - 3{,}6/\ 300 = 0{,}009;$$

$$b = \Gamma_\infty \cdot 0{,}009 = 0{,}278 \cdot 0{,}009 = 0{,}0025.$$

З*адачи к главе 5 для самостоятельного решения.*

1 Вычислите величину адсорбции аргона на угле при – 78 ^{0}C, если давление аргона равно 12,9 см рт.ст., *a*=3,698 и *1/n*=0,6024.

2 На основании опытных данных графическим методом рассчитайте в уравнении Фрейндлиха константы *a* и *1/n* для адсорбции аргона углём при –78 ^{0}C.

P, см рт.ст.	5,42	9,84	12,9	21,8	29,5
x/m, см^3/г	10,2	14,7	17,3	23,7	28,4

3 Рассчитайте адсорбцию азота в см^3/г на слюде при 90 К (приведённых к температуре 20 ^{0}C и давлению 760 мм рт.ст.) по

уравнению Лэнгмюра, если давление азота равно 13 мм рт.ст. и 5 мм рт.ст., Γ_∞=38,9, а b= 6,41.

4 Рассчитайте константы a и 1/n графическим методом для адсорбции уксусной кислоты животным углём при 25 ^{0}C на основе следующих опытных данных:

Равновесная концентрация CH_3COOH, ммоль/мл	0,018	0,126	0,268	0,471	2,785
X/m, ммоль/г	0,47	1,11	1,55	2,04	4,27

5 Определите адсорбцию уксусной кислоты на животном угле при 25 ^{0}C, если равновесная концентрация кислоты равна: 0,062 ммоль/мл и 0,882 ммоль/мл. Константы: a=2,89, а $1/n$=0,46.

6 На основании данных адсорбции бензойной кислоты из бензола на угле при 25 ^{0}C определите графическим методом константы в уравнении Фрейндлиха.

Равновесная концентрация ммоль/мл	0,006	0,025	0,059	0,118
X/m, ммоль/г	0,44	0,78	1,04	1,44

7 Найдите равновесную концентрацию бензойной кислоты в бензоле, при которой 1 г угля адсорбирует 0,0792 г бензойной кислоты. Константы в уравнении Фрейндлиха используйте из предыдущей задачи.

8 При изучении адсорбции оксида углерода (II) на угле были получены следующие данные:

P, мм рт.ст.	7,3	30,4	54,0	88,2
X/M, см^3/г	2,34	7,84	11,9	16,5

Определите графическим методом константы в уравнении Фрейндлиха.

9 Графическим путём найдите в уравнении Фрейндлиха константы для адсорбции пропионовой кислоты 1 г угля, пользуясь следующими данными:

Начальная концентрация моль/л	0,030	0,120	0,460	0,66
Равновесная концентрация моль/л	0,004	0,061	0,37	0,54

10 Определите графическим методом константы Γ_∞ и b в уравнении Лэнгмюра для адсорбции уксусной кислоты из водного раствора животным углём при 25 ^{0}C, исходя из следующих данных:

Равновесная концентрация CH_3COOH, ммоль/мл	0,031	0,062	0,268	0,882
Γ, ммоль/г	0,624	1,01	1,91	2,48

11 При изучении адсорбции брома углём из воды были получены следующие данные:

C, моль/л	4,27	0,00669	0,01708	0,02975
Γ, моль/г	3,10	4,27	5,44	6,8

Определите константы Γ_∞ и b в уравнении Лэнгмюра графическим методом.

Контрольные задания

I. Вариант

1 Найдите удельную поверхность сульфида мышьяка. Средний диаметр коллоидных частиц его составляет 120 нм, плотность сульфида мышьяка равна $3{,}46\cdot10^3\,\hat{e}\tilde{a}/\grave{i}^{\,3}$.

2 Используя уравнение Ленгмюра, рассчитайте адсорбцию азота на цеолите при равновесном давлении P=$2{,}8\cdot10^2\,\ddot{I}\grave{a}$,если $\grave{a}_\infty = 39\cdot10^{-3}\,\hat{e}\tilde{a}/\hat{e}\tilde{a};\ k = 0{,}156\cdot10^{-2}$.

3 Золь AgI получен добавлением 8 см^3 водного раствора $AgNO_3$ концентрации 0,02 моль/л к раствору KI. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя. Как будет заряжена частица?

4 Определите ζ-потенциал частиц гидрозоля гидроксида железа по данным: при электрофорезе смещение цветной границы *а* за время 60 мин составляет 0,01 м, расстояние между электродами 0,50 м, напряжение приложенное к электродам, 120 В. Диэлектрическая проницаемость среды 81; вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Ïà ·ñ. Электрическая константа $\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ô / ì .

5 Рассчитайте адсорбцию масляной кислоты на границе водный раствор-воздух при 293 К и C = 0,104 кмоль/м^3 по данным:

C, кмоль/м^3	0,006	0,021	0,050	0,104	0,246
$\sigma \cdot 10^3$, Äæ / ì^3	72,53	68,12	63,53	58,60	50,30

6 Найдите графически время половинной коагуляции Θ для гидрозоля селена; T = 300 К по данным:

Время коагуляции t, с	0	7	15	20	30	60
$v \cdot 10^{-14}$, *частиц* / *м*^{3}	32		20	17	14	10

Сравнить с теоретически рассчитанным значением Θ.

7 Вычислите молекулярную массу нитроцеллюлозы по данным: характеристическая вязкость её раствора в ацетоне $[\eta]$ = 0,204; K= $0{,}89 \cdot 10^{-5}$; a=0,9.

8 Вычислите поверхностное натяжение глицерина, если в стеклянном капилляре с радиусом $r = 0{,}4 \cdot 10^{-3}$ ì он поднимается на высоту $h = 27 \cdot 10^{-3}$ ì . Плотность глицерина $\rho = 1{,}26 \cdot 10^3$ êã / ì^3. Краевой угол Θ принять равным нулю.

9 Рассчитайте время, необходимое для оседания сферических частиц каолина с высоты 10^2 м, если радиус их составляет 10^{-6} ì . Плотности дисперсной фазы и дисперсной среды $4 \cdot 10^3$ и $1 \cdot 10^3$ êã / ì^3 соответственно. Вязкость дисперсионной среды $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Ïà ·ñ.

10 Вычислите скорость истечения вязкой жидкости из вискозиметра через капилляр, длина которого l =0,05 м и радиус $r = 25 \cdot 10^{-5}$ ì , под давлением p =980 Па. Вязкость жидкости $\eta = 5 \cdot 10^{-3}$ Ïà ·ñ.

II. Вариант.

11 Рассчитайте поверхностное натяжение ртути, если в стеклянном капилляре с радиусом $r = 0{,}16 \cdot 10^{-3}$ *ì* столбик её опустился на 0,012 м ниже уровня ртути в сосуде. Плотность ртути $13{,}6 \cdot 10^3$ *êã/ ì* ^{3}. Краевой угол $\Theta = 130^o$.

12 При адсорбции стеариновой кислоты из раствора в бензоле на коллоидном никеле получены следующие данные:

$à \cdot 10^5$, *ìîëü / êã*	2,0	3,6	4,0	4,3	4,3	4,3	4,4
$\tilde{N} \cdot 10^3$, *ìîëü / ë*	0,2	2,0	3,8	5,0	5,0	6,0	10

Рассчитайте константы уравнения Ленгмюра $à_\infty$ и k, пользуясь графическим методом. Определите удельную активность поверхности адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой стеариновой кислоты в насыщенном адсорбционном слое, равна $25 \cdot 10^{-20}$ *ì*^{2}.

13 По приведённым данным для поверхностного натяжения водных растворов уксусноэтилового эфира при 295 К постройте изотерму гиббсовой адсорбции:

C, моль/л	0,008	0,015	0,031	0,062	0,125	0,250
$\sigma \cdot 10^3$, *Äæ / ì* ^{2} . . .	69,6	68,0	65,1	61,5	56,2	49,7

14 Рассчитайте скорость электрофореза коллоидных частиц берлинской лазури в воде, если ζ -потенциал равен 0,058 В; напряжённость внешнего поля $H = 5 \cdot 10^2$ В/м; вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ *Ïà ·ñ,* диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, электрическая константа $\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ *Ô / ì*.

15 При исследовании кинетики коагуляции водяного тумана начальная численная концентрация аэрозоля $v_0 = 10^2 \div$ *àñòèö / ì* ^{3}. Рассчитайте и постройте в координатах $\frac{1}{v} - \frac{1}{t}$ (используя уравнение для быстрой коагуляции) кривую изменения численной концентрации во времени (с) для следующих интервалов: 120, 240, 360, 480, 600, 840. Время половинной коагуляции $\Theta = 1{,}2$ с.

16 Определите скорость оседания частиц суспензии каолина в воде при 288 К. Радиус частиц $r = 2 \cdot 10^{-6}$ *ì ;* плотность каолина $\rho = 2{,}2 \cdot 10^{3}$ *êã / ì* ^{3}, вязкость воды $\eta = 1{,}14 \cdot 10^{-3}$ *Ïà ·ñ*, плотность воды $\rho = 1 \cdot 10^{3}$ *êã / ì* ^{3}.

17 Используя данные об оптической плотности полистирольного латекса (гидрозоля полистирола) при различных длинах волн, вычислите средний радиус частиц латекса:

D_λ	0,125	0,127	0,099	0,049
λ, нм	425	485	527	685

Калибровочную кривую Геллера *n=f(d)* постройте по следующим данным:

d, нм . .	77,0	88,0	95,0	106,7	110,0	119	132	133	158	443
n	3,2	3,64	3,54	3,30	3,23	3,04	2,82	.	2,66	2,45

где *n* – показатель дисперсности; *d* – диаметр частицы.

18 Для коагуляции 10 см^3 золя AgI потребовалось 0,45 см^3 раствора $Ba(NO_3)_2$ концентрации 0,05 моль/л. Рассчитайте порог коагуляции $\gamma_э$, выразив его в молях на литр золя.

19 Определите энергию притяжения частиц *r =10* $^{-6}$ *м.* Константа молекулярных сил $A = 0{,}1 \cdot 10^{-20}$ *Дж*, расстояние между частицами 30 нм. Как изменится энергия притяжения, если частицы приблизятся друг к другу на расстояние 10 нм?

20 Рассчитайте молекулярную массу полистирола по характеристической вязкости его толуольного раствора $[\eta] = 0{,}105$. Константы уравнения Марка-Гувинка**:** $\hat{E} = 1{,}7 \cdot 10^{5}; \alpha = 0{,}69$.

7. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОДНЫХ СИСТЕМ

7.1. Двойной электрический слой

В гетерогенных дисперсных системах на границе раздела между фазами обычно возникает электрический потенциал. Возникновение его идёт двумя путями.

Первый путь возникновения потенциала связан с адсорбцией потенциалопределяющих ионов. Возникновение потенциала этим путём происходит в том случае, когда в дисперсионной среде содержатся ионы, входящие в состав частиц твёрдой фазы. Иллюстрируем это положение несколькими примерами.

При получении гидрозоля йодистого серебра пользуются реакцией между $AgNO_3$ и KI. Положительный по знаку потенциал на границе между кристаллами AgI и окружающей их средой возникает в том случае, когда для реакции взят избыток $AgNO_3$. Отрицательный потенциал на той же поверхности раздела возникает при избытке KI.

Аналогично предыдущему примеру потенциал на поверхности кристаллов $CaCO_3$ может иметь как положительный, так и отрицательный знак. Если для получения $CaCO_3$ взять растворы $CaCl_2$ и Na_2CO_3, то частицы осадка $CaCO_3$ зарядятся положительно при избытке $CaCl_2$ и отрицательно – при избытке Na_2CO_3. В первом случае потенциалопределяющими ионами являются ионы Ca^{2+}, во втором – ионы CO_3^{2-}.

Второй путь возникновения потенциала заключается в том, что поверхностные молекулы частиц твёрдой фазы диссоциируют в данной жидкой среде на ионы; один из ионов переходит в дисперсную среду, а на поверхности частицы остаётся ион противоположного знака. Таким путём возникает, в частности, потенциал в золях кремниевой кислоты. Расположенные на поверхности частиц молекулы H_2SiO_3 диссоциируют, причём ионы H^+ переходят в жидкую среду; ионы SiO_3^{2-}, прочно связанные с поверхностью частиц, остаются в твёрдой фазе. После того как поверхность твёрдой фазы приобрела электрический заряд, она притягивает к себе ионы

противоположного знака в таком количестве, что заряды компенсируются. Ионы, несущие заряд, противоположный по знаку заряду поверхности твёрдой фазы, называются *противоионами.*

Адсорбция потенцалопределяющих ионов, а так же диссоциация поверхностных молекул частиц твёрдой фазы приводят к образованию двойного электрического слоя на границе раздела между фазами. Этот слой имеет, подобно конденсатору, две обкладки: внутренняя обкладка расположена на поверхности частиц, внешняя – в слое жидкости, прилегающем к частице. На двойной электрический слой оказывает влияние тот факт, что ионы наружной обкладки находятся под действием двух противоположно направленных сил. Первая сила – электростатическое притяжение противоионов к заряженной поверхности твёрдой фазы; вторая сила обусловлена тепловым движением противоионов, стремящимся оторвать их от поверхности и распределить равномерно по всему объёму жидкости. В результате действия противоположно направленных сил устанавливается равновесие, характеризующееся диффузным распределением противоионов в слое жидкости определённой толщины: вблизи твёрдой поверхности плотность противоионов наибольшая, по мере удаления от поверхности она падает (рис. 36).

К потенциалопределяющим ионам (на рис. 36 таковыми являются анионы) присоединяется некоторое количество противоионов (в данном случае катионов). Эта прилегающая непосредственно к поверхности твёрдой фазы и прочно связанная с ней часть двойного слоя называется *адсорбционным слоем*. На рисунке адсорбционный слой обозначен буквой *а.* Остальная часть противоионов расположена в дисперсной среде и имеет диффузное строение. Эта часть названа *диффузным слоем* (обозначена буквой *д*). При указанном строении двойного электрического слоя, т. е. когда противоионы расположены диффузно, нужно различать два потенциала на границе раздела фаз.

Один из них представляет собой падение потенциала между твёрдой фазой и жидкостью. Он не связан с относительным перемещением фаз и не зависит от степени размытости диффузного слоя, т. е. от его толщины. Этот потенциал называется *пол-*

ным, иначе, *термодинамическим* (см. рис. 36). Полный потенциал φ определяется активностью, т. е. эффективной концентрацией потенциалопределяющих ионов в дисперсной среде. Величина его пропорциональна логарифму активности потенциалопределяющих ионов. Таким образом, здесь существует та же зависимость, которая установлена для электродного потенциала.

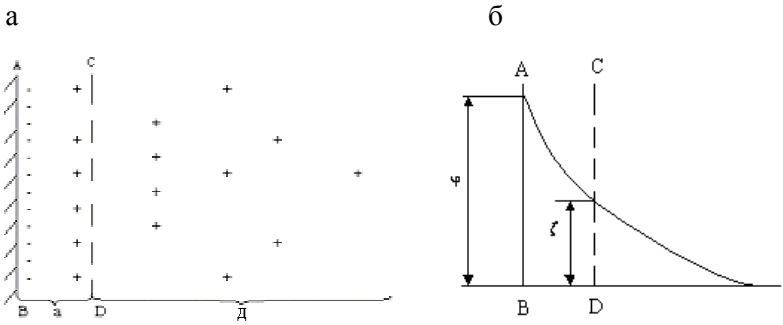


Рис. 36. Схема строения двойного электрического слоя (а) и график падения потенциала (б)

Второй потенциал обнаруживается при относительном перемещении фаз, т. е. в тех случаях, когда твёрдая фаза перемещается в неподвижной жидкости или когда жидкость перемещается относительно неподвижной твёрдой фазы. Этот потенциал, связанный с относительным перемещением фаз, называется *электрокинетическим*, или *дзета-потенциалом*, и обозначается греческой буквой ζ (см. рис. 36).

При относительном перемещении фаз адсорбционный слой противоионов остается связанным с твёрдой фазой; вызванное перемещением фаз скольжение происходит не по линии AB, а по линии CD. Иначе говоря, плоскость скольжения лежит в жидкой фазе.

В то время как полный потенциал φ представляет собой падение потенциала во всём двойном слое, электрокинетический потенциал ζ – это падение потенциала в диффузной части двойного слоя (см. рис. 36). Величина ζ-потенциала находится в

прямой зависимости от степени размытости двойного слоя, т. е. от его толщины; толщина двойного слоя тем больше, чем меньше концентрация электролита в золе (рис. 36).

Толщина диффузной части двойного электрического слоя зависит главным образом от наличия в растворе индифферентных электролитов (электролиты, не содержащие потенциалопределяющих ионов). Когда индифферентный электролит содержит такие же ионы, какие являются противоионами в двойном электрическом слое, происходит сжатие диффузного слоя тем более сильное, чем больше концентрация индифферентного электролита. Сжатие диффузного слоя вызывает переход некоторой части ионов из этого слоя в адсорбционный, что соответствует уменьшению заряда на границе раздела слоёв и падению ζ-потенциала.

При введении в дисперсную среду электролита, не имеющего общего иона с ионами диффузного слоя, происходит диффузный обмен – замещение противоионов одноимёнными по знаку ионами электролита. В данном случае степень сжатия диффузного слоя и, связанное с этим, падение ζ-потенциала определяются, с одной стороны, валентностью одноимённых ионов, с другой – их гидратацией. Влияние валентности замещающих ионов выражено в сильной степени, что явствует из формулы $d = \frac{\kappa}{\sqrt{\Sigma c z^2}}$, где d – толщина двойного электрического слоя; k – константа, зависящая от температуры; $\sum$ – знак суммирования (для тех случаев, когда раствор содержит несколько электролитов с ионами различной валентности); c – концентрация иона; z – его валентность. Толщина слоя d_1 соответствует наименьшей концентрации электролита, толщина d_3 – наибольшей. Как видно из формулы, толщина двойного слоя резко уменьшается с увеличением валентности замещающих ионов.

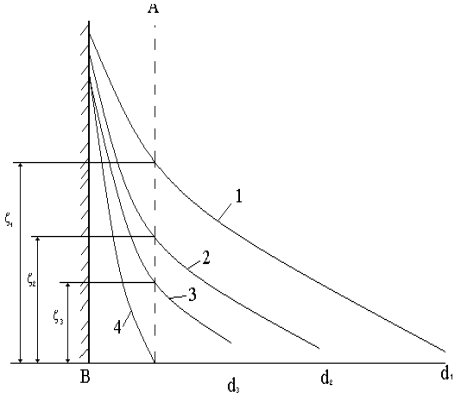


Рис. 37. Зависимость ζ-потенциала от толщины двойного электрического слоя: *1, 2, 3 – графики падения потенциала при толщине двойного слоя d_1, d_2, d_3; 4 – график падения потенциала при отсутствии диффузной части двойного слоя*

Ионы одинаковой валентности обладают неодинаковой способностью сжимать диффузный слой и понижать ζ-потенциал, что связано с разной степенью их гидратации. Как сказано ранее, гидратация ионов одной и той же группы периодической системы уменьшается с увеличением истинного радиуса иона. Менее гидратированные ионы, обладая меньшими размерами, ближе подходят к противоположно заряженной поверхности, поэтому вызывают большее сжатие диффузного слоя и большее падение ζ-потенциала, чем сильно гидратированные ионы.

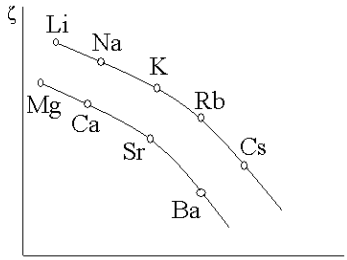


Рис. 38. Влияние радиуса иона на ζ-потенциал коллоидных частиц

Влияние на ζ-потенциал радиуса иона изображено на рисунке.

Добавление к системе, содержащей частицы с двойным электрическим слоем, стабилизирующего электролита (электролит, в составе которого есть потенциалопределяющий ион) оказывает влияние как на электрический, так и на термодинамиче-

ский потенциалы. Добавление небольшого количества стабилизирующего электролита вызывает адсорбцию потенциалопределяющих ионов, в результате увеличиваются оба потенциала. После того как поверхность частиц заполнится потенциалопределяющими ионами, дальнейшее прибавление стабилизирующего электролита вызывает сжатие диффузного слоя и связанное с этим падение ζ-потенциала.

7.2 Строение коллоидных частиц

Коллоидная частица – это агрегат молекул, атомов или ионов, окружённых двойным электрическим слоем. Агрегат вместе с двойным электрическим слоем называется мицеллой. На рис. 39 представлена схема строения мицеллы отрицательного золя йодистого серебра. Внутреннюю часть мицеллы составляет агрегат молекул AgI, на поверхности которого расположены ионы I^-, являющиеся потенциалопределяющими ионами. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет ядро мицеллы. Ядро окружено противоионами в таком количестве, при котором устанавливается компенсация зарядов и электронейтральность мицеллы. На рисунке противоионы – ионы K^+. Часть этих ионов, расположенных у поверхности ядра, составляет абсорбционный слой.

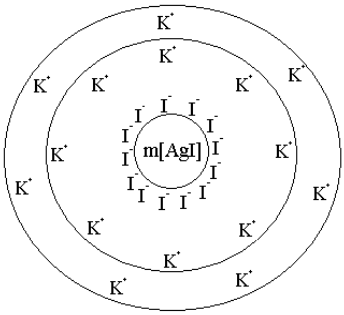


Рис. 39. Схема строения мицеллы золя AgI

Ядро мицеллы вместе с ионами адсорбционного слоя составляет гранулы. Гранула в отличие от мицеллы несёт электрический

заряд. Гранула, изображенная на рисунке, заряжена отрицательно, т. к. в её составе ионов I^- больше, чем ионов K^+. Окружающие гранулы противоионы K^+ составляют диффузную часть двойного электрического слоя. Суммарный заряд противоионов численно равен заряду гранулы, но противоположен ему по знаку.

Представленную на рис. 39 мицеллу золя йодистого серебра можно изобразить формулой

$$\{m[AgI]nI^-(n\text{-}x)K^+\}^{x-}xK^+.$$

При изображении формул мицелл условились состав агрегата заключать в квадратные скобки, а состав гранулы – в фигурные. Стоящая перед квадратными скобками буква m указывает на то, что агрегат частицы состоит из m молекул вещества. Число m довольно велико, оно выражается обычно сотнями и тысячами единиц. Буква n указывает число потенциалопределяющих ионов, адсорбированных поверхностью агрегата: оно во много раз меньше *m*. Общее число противоинов так же равно *n*. Часть противоионов, равная *x*, составляет диффузный слой. Остальная часть противоионов, равная (*n*-*x*), входит в состав адсорбционного слоя. Стоящая после второй фигурной скобки вверху буква x со знаком плюс или минус показывает величину и знак заряда гранулы.

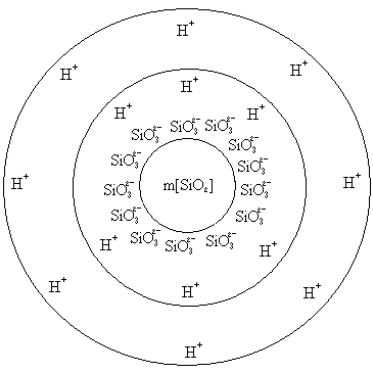


Рис. 40. Схема строения мицеллы кислоты

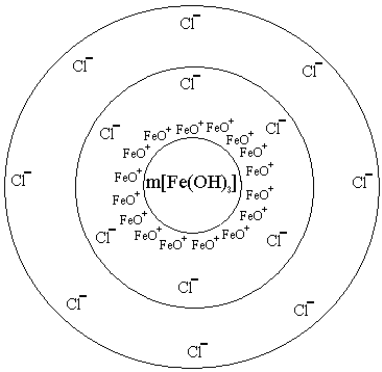


Рис. 41. Схема строения мицеллы кремневой золя $Fe(OH)_3$

Рассмотрим строение мицеллы золя $Fe(OH)_3$ (рис. 41). Агрегат мицеллы состоит из m молекул $Fe(OH)_3$. На поверхности агрегата расположены потенциалопределяющие ионы FeO^+, образовавшиеся в результате диссоциации ферриоксихлорида FeOCl, играющего роль стабилизатора. Часть противоионов Cl^- расположена в непосредственной близости от потенциалопределяющих ионов FeO^+ в адсорбционном слое. Остальные ионы Cl^- образуют внешнюю, диффузную часть двойного слоя. Состав мицеллы золя гидроокиси железа (III) может быть изображен следующей формулой:

$$\underbrace{\underbrace{\{m[Fe(OH)_3]nFeO^+[n-x)Cl^-\}}^{x+}\ \underbrace{xCl^-}}_{\text{мицелла}}$$

гранула противоионы

Как видно из формулы, гранула несёт положительный заряд, т. е. золь гидроокиси железа (III) является положительным золем. Золь кремниевой кислоты относится к группе отрицательных золей, что станет ясным из следующего (рис. 40). Агрегат мицеллы состоит из молекул SiO_2. Молекулы, расположенные на поверхности ядра, взаимодействуют с водой, образуя кремниевую кислоту, диссоциирующую на ионы

$$H_2SiO_3 = 2H^+ + SiO_3^{2-}$$

Ионы SiO_3^{2-} остаются связанными с агрегатом, являясь, таким образом, потенциалопределяющими ионами. Противоионы водорода распределяются частично в адсорбционном, частично в диффузионном слое.

Формула мицеллы золя кремниевой кислоты может быть представлена так:

$$\{m[SiO_2]nSiO_3^{2-}2(n-x)H^+\}^{2x-}2xH^+.$$

7.3. Влияние pH среды на величину ζ-потенциала

На примере гидрозолей кремниевой кислоты и гидроокиси железа (III) удобно рассмотреть вопрос о влиянии реакции среды на ζ-потенциал частиц. Электрокинетический потенциал частиц отрицательного золя кремниевой кислоты падает с увеличением концентрации ионов водорода (т. е. с уменьшением pH) вследствие сжатия диффузного слоя, вызывающего переход ионов H^+ из этого слоя в адсорбционный слой. В результате образуются недиссоциированные молекулы H_2SiO_3 и уменьшается отрицательный заряд гранул. Наоборот, при увеличении в растворе концентрации гидроксильных ионов ионы H^+, соединяясь с ионами OH^-, будут уходить из двойного слоя, замещаясь катионами металла (например, Na^+). Катионы одновалентного металла легко отщепляются от анионов (соль Na_2SiO_3 хорошо диссоциирует на ионы), что приводит к расширению диффузного слоя и к увеличению ζ-потенциала.

В положительном золе гидроокиси железа (III) потенциалопределяющими ионами являются ионы FeO^+, а при большей кислотности среды – также и ионы Fe^{3+}. Увеличение кислотности среды повышает ζ-потенциал частиц. Это объясняется следующим. Введённые дополнительно ионы H^+ реагируют с поверхностными молекулами $Fe(OH)_3$, в результате образуются новые потенциалопределяющие ионы FeO^+ или Fe^{3+}, что увеличивает как общий, так и электрокинетический потенциал. С уменьшением кислотности среды ζ-потенциал частиц падает. В этом случае компенсирующие ионы хлора замещаются ионами гидроксила. Последние связываются с потенциалопределяющими ионами, образуя слабо диссоциированные молекулы FeOOH или $Fe(OH)_3$. В результате падают общие и электрокинетические потенциалы. Когда pH среды достигает 7,1, ζ-потенциал частиц золя падает до нуля; все ионы диффузного слоя переходят в адсорбционный слой, и заряд гранулы становится равным нулю. Коллоидная система в этом случае находится в изоэлектрическом, иначе говоря, в электронейтральном состоянии.

Если в системе, находящейся в изоэлектрическом состоянии, имеется значительный избыток ионов OH^- по сравнению с тем их количеством, которое необходимо для компенсации потенциалопределяющих ионов, то ионы OH^-, как родственные агрегатам частицы, адсорбируются на их поверхности, сообщая частицам отрицательный заряд. Происходит перезарядка золя: потенциалопределяющими ионами теперь уже являются ионы OH^-, а противоионами – катионы металла; золь $Fe(OH)_3$ из положительного превратился в отрицательный. Перезарядка золя не затрагивает агрегата мицелл, изменяются только внутренняя и внешняя обкладка двойного электрического слоя. Явление перезарядки свойственно не только золю $Fe(OH)_3$, но и ряду других коллоидных систем, в частности золям гидроокиси алюминия, йодистого серебра, берлинской лазури.

7.4. Электрофорез и электроосмос

В 1807 г. профессор Московского университета Ф.Ф. Рейсс сделал важное открытие, послужившее основанием для дальнейшего изучения электрических свойств коллоидных систем. Рейсс погрузил в сырую глину две стеклянные трубки, насыпал в них немного песка, налил воды до одинакового уровня и опустил туда электроды, соединённые с полюсами источника постоянного тока. Через некоторое время в анодной трубке А над песком появилась муть, состоящая из частиц глины, уровень же воды в ней понизился. В катодной трубке К мути не было, но уровень жидкости повысился (рис. 42). Наблюдавшееся явление было объяснено тем, что частички глины в воде несут отрицательный заряд, прилегающий же к ним слой воды заряжен положительно.

Движение частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля по направлению к противоположно заряженному электроду называется *электрофорезом*. Движение дисперсной среды под действием внешнего электрического поля по направлению к электроду, заряженному одноимённо с поверхностью твёрдой фазы, называется *электроосмосом.*

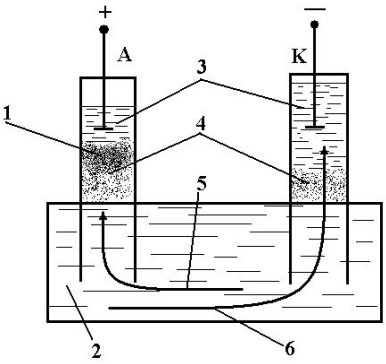


Рис. 42. Схема опыта Рейсса:
А – анод; К – катод;
1 – суспензия глины; 2 – сырая глина;
3 – вода; 4 – песок;
5 – перенос частиц глины;
6 – перемещение воды

Изложенные выше представления о строении двойного электрического слоя дают возможность подойти к выяснению сущности электрофореза и электроосмоса. Коллоидная частица с двойным электрическим слоем, находящаяся вне электрического поля, электронейтральна (рис. 43, *а*).

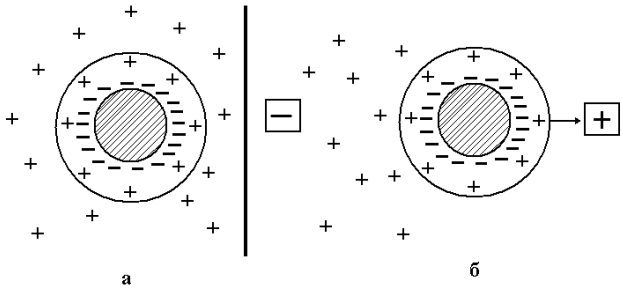


Рис. 43. Схема электрофореза

Под действием внешнего электрического поля двойной слой разрывается: ядро вместе с адсорбционным слоем ионов, т. е. гранула движется к одному электроду, а противоионы диффузного слоя – к другому (рис. 43, *б*). Разработаны методы измерения скорости электрофореза и для них сконструированы приборы (рис. 44).

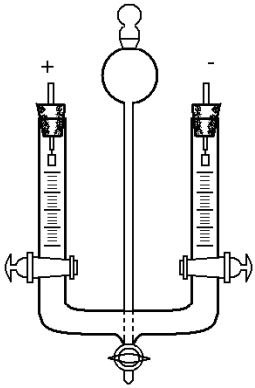


Рис. 44. Прибор для электрофореза

Приступая к измерению, заполняют нижнюю часть прибора исследуемым золем несколько выше кранов. Закрывают краны, удаляют избыток золя, промывают водой верхнюю часть прибора и заполняют её, так называемой боковой жидкостью, которая должна иметь одинаковую электропроводность с исследуемым золем. Уровни боковой жидкости в обоих коленах прибора должны находиться на одной высоте. В оба колена вставляют электроды, открывают верхние краны и подают на электроды напряжение от источника постоянного тока. Если золь окрашен, то в одном колене начнётся подъём хорошо различимой глазом границы раздела между золем и боковой жидкостью. Измеряют время, в течение которого граница переместится на определённое расстояние. Разделив это расстояние на соответствующее время, находят скорость электрофореза.

Направление движения частиц золя даёт ответ на вопрос о знаке их заряда (т. к. он противоположен знаку заряда электрода), а скорость движения – о величине ζ-потенциала. Отсутствие перемещения частиц свидетельствует о том, что они не имеют электрического заряда. В этом случае коллоидная система находится в изоэлектрическом состоянии.

Электроосмос в дисперсных системах наблюдается тогда, когда твёрдая дисперсная фаза лишена подвижности, так что

перемещаться в электрическом поле может только жидкая дисперсная среда.

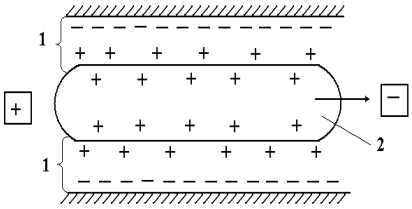


Рис. 45. Схема электроосмоса

На рис. 45 представлена схема электроосмоса. Твёрдая поверхность соприкасается с жидкой дисперсной средой. На границе между твёрдой поверхностью и жидкой имеется двойной электрический слой. Адсорбционный слой состоит из отрицательно заряженных ионов, связанных непосредственно с твёрдой поверхностью, и некоторого количества положительно заряженных ионов. За адсорбционным слоем 1 находятся положительно заряженные ионы диффузного слоя 2. Система находится под действием внешнего электрического поля, положительный полюс которого помещается с левой стороны, а отрицательный – с правой. Так как твёрдая поверхность неподвижна, то связанные с ней ионы адсорбционного слоя не могут перемещаться.

Положительно заряженные ионы диффузного слоя перемещаются под действием электрического поля вправо. Эти ионы, перемещающиеся вместе со своими гидратными оболочками, увлекают за собой окружающую их жидкость, что можно наблюдать в специальном приборе. Для практического исследования электроосмоса может быть применён прибор, изображённый схематически на рис. 46. К правой части припаяна узкая стеклянная трубка.

В прибор впаяны электроды. В среднюю часть прибора помещают исследуемое вещество в виде уплотнённого порошка

(или в виде студня), т. е. в таком состоянии, при котором исключается возможность перемещения твёрдой фазы.

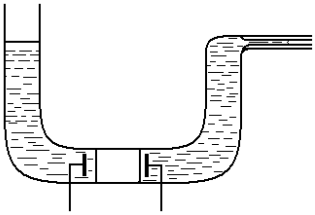


Рис. 46. Схема прибора для электроосмоса

Боковые части прибора заполняют дисперсионной средой. При создании на электродах разности потенциалов дисперсионная среда, увлекаемая ионами диффузного слоя, начинает перемещаться в сторону электрода, заряженного противоположно по отношению к ионам диффузного слоя и одноимённо по отношению к заряду поверхности частиц твёрдой фазы. Перемещение жидкости сказывается на положении мениска в трубке, который перемещается или вправо, или влево.

Скорость движения частиц дисперсной фазы в электрическом поле (скорость электрофореза), как и скорость перемещения дисперсионной среды (скорость электроосмоса), зависит при прочих равных условиях от величины ζ-потенциала. Зависимость выражается формулой

$$U=\zeta HD/4\pi\eta, \qquad (102)$$

где U – скорость электрофореза; H – падение потенциала на 1 см расстояния между электродами; D – диэлектрическая проницаемость жидкости; η – её вязкость. Из этой формулы находим ζ-потенциал

$$\zeta=\frac{U4\pi h}{HD}. \qquad (103)$$

Формулой пользуются для экспериментального определения ζ-потенциала, которое основано на измерении скорости электрофореза. Для определения ζ-потенциала методом электроосмоса пользуются уравнением

$$\zeta=\frac{4\pi\eta\lambda\nu}{DI}, \qquad (104)$$

где η – вязкость жидкой среды; λ – её удельная электропроводимость; υ – объём электроосмотически перенесённой жидкости; D – диэлектрическая проницаемость жидкости; I – сила тока.

Электрофорез и электроосмос, являясь важными методами лабораторного исследования дисперсных систем, находят вместе с тем применение в промышленности. Методом электроосмоса пользуются для обезвоживания глины и торфа, методом электрофореза – для очистки каолина в фарфоровом производстве и т. д.

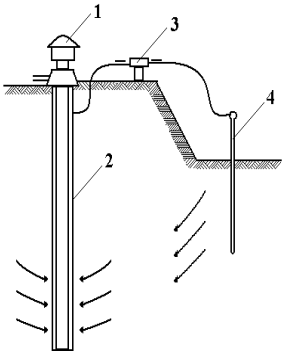


Рис. 47. Схема установки для обезвоживания грунтов методом электроосмоса:
1– глубинный насос; 2 – скважина со вставленным в неё металлическим фильтром; 3 – генератор постоянного тока; 4 – металлический стержень. Стрелками показано направление движения воды

Электроосмос применялся при возведении гидротехнических сооружений (в частности Куйбышевской гидроэлектростанции) как один из наиболее эффективных методов обезвоживания мелкодисперсных грунтов (глин, илов и т. д.). Обезвоживание производится как в процессе земляных работ, которые проводят в разжиженном грунте, так и после окончания строительства зданий гидроэлектростанций, шлюзов, плотин и т. д., с целью защиты их от разрушающего действия подземных вод.

На рис. 47 представлена схема установки для обезвоживания грунтов методом электроосмоса. Частицы коллоидно-дисперсных грунтов заряжены, как правило, отрицательно, а прилегающий к ним слой противоионов – положительно. Вследствие этого вода, увлекаемая противоионами, перемещается под действием внешне-

го электрического поля к отрицательно заряженному электроду, которым является в данном случае опущенный в скважину металлический фильтр. Поступающая в скважину вода откачивается на поверхность глубинным насосом.

Вопросы и задачи к главе 7

1 Как возникает электрический потенциал на границе раздела фаз в дисперсных системах?

2 Осадок $BaSO_4$ получен при сливании растворов $BaC1_2$ и Na_2SO_4. В одном случае в избытке был $BaC1_2$, в другом – Na_2SO_4. Как заряжены частицы $BaSO_4$ и какие ионы являются потенциалопределяющими в одном и другом случае?

3 Какие ионы называются противоионами? Указать противоионы частиц $BaSO_4$ в растворе с избытком $BaC1_2$ и в растворе с избытком Na_2SO_4 (см. задачу 2).

4 Какой слой ионов называется адсорбционным и какой – диффузионным?

5 Дать определение термодинамического и электрокинетического потенциалов.

6 От чего зависит толщина диффузионного слоя? Как она влияет на ζ-потенциал?

7 Написать формулу, выражающую зависимость толщины диффузионного слоя от валентности противоионов.

8 Написать формулу мицеллы золя $AI(OH)_3$, приготовленного путём гидролиза $AICI_3$.

9 Что такое электрофорез, электроосмос? Указать практическое их применение.

10 Написать формулы, применяемые для определения ζ-потенциала методом электрофореза и методом электроосмоса.

11 Смешано 12 мл 0,02 н раствора KI со 100 мл 0,005 н раствора $AgNO_3$. Написать формулу мицеллы образовавшегося золя.

12 Какой объём 0,005 н раствора $AgNO_3$ надо прибавить к 25 мл 0,016 н раствора KI, чтобы получить отрицательный золь? Написать формулу мицеллы золя.

Ответ: меньше 80 мл.

13 Электрофорез гидрозоля $Fe(OH)_3$ вёлся при следующих условиях: разность потенциалов на электродах 150 В, расстояние между электродами 30 см, перемещение частиц за 20 мин 24 мм. Диэлектрическая постоянная воды 81, её вязкость 0,01 пуаз. Вычислить ζ-потенциал частиц золя. Ответ: 56 мВ.

14 Электрокинетический потенциал частиц гидрозоля, найденный методом электрофореза, равен 50 мВ. Градиент потенциала 6 В/см. Диэлектрическая постоянная и вязкость воды те же, что в предыдущей задаче. Вычислить электрофоретическую скорость частиц золя. Ответ: $2{,}14*10^{-3}$ см/с.

8. МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

К микрогетерогенным системам относятся дисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы крупнее коллоидных частиц (размеры не менее 1 мк), т. е. степень дисперсности меньше, чем в коллоидных системах. Броуновское движение в микрогетерогенных системах отсутствует. В этом причина их седиментационной неустойчивости и отличие от коллоидных систем, которые седиментационно устойчивы. Седиментационная неустойчивость микрогетерогенных систем проявляется в том, что в них наблюдается или оседание частиц под действием силы тяжести в том случае, когда плотность вещества частиц больше плотности среды, или всплывание частиц в том случае, когда плотность их вещества меньше плотности среды.

По ряду свойств микрогетерогенные системы имеют много общего с коллоидными системами. Они обладают значительной, хотя и меньшей, чем в коллоидных системах, удельной поверхностью и поэтому агрегативно неустойчивы, так же как и коллоидные системы. Микрогетерогенная система может приобрести агрегативную устойчивость только в присутствии стабилизатора, молекулы или ионы которого адсорбируются на поверхности частиц, в связи с чем уменьшается поверхностная энергия системы и повышается её устойчивость.

Микрогетерогенные системы широко распространены в природе и в практической деятельности человека играют гораздо более важную роль, чем коллоидные системы. В этой главе рассматриваются наиболее важные для жизнедеятельности человека системы: суспензии, эмульсии, порошки и аэрозоли.

8.1. Суспензии

Суспензии – системы, в которых дисперсная фаза состоит из твёрдых частиц, взвешенных в жидкой среде. К суспензиям относятся, в частности, взвеси почвенных частиц и различных минералов в воде. В практике химической защиты растений

применяются в виде суспензий взвеси ядохимикатов и других средств борьбы с различными болезнями.

По оптическим свойствам суспензии отличаются от коллоидных растворов: они представляются нам мутными как при боковом освещении, так и в проходящем свете. Мутность суспензий обусловлена тем, что размеры частиц больше длины волн световых лучей, поэтому лучи света не огибают их, а отражаются от них.

Размер частиц суспензий 10^{-6}м (1 мк) и выше, вследствие чего они седиментационно неустойчивы.

Оседание частиц суспензии происходит в одних случаях без слипания и без укрупнения; такие суспензии агрегативно устойчивы. В других случаях частицы суспензии, сталкиваясь между собой, слипаются, образуя крупные хлопья, что ускоряет процесс седиментации; такие суспензии агрегативно неустойчивы.

В сельскохозяйственной практике имеют дело преимущественно с водными суспензиями. Они агрегативно устойчивы в условиях, когда частицы несут электрический заряд, связанный с наличием ионной атмосферы, или когда они покрыты гидратными оболочками. В первом случае устойчивость суспензии определяется величиной ζ-потенциала. В качестве иллюстрации этого вида устойчивости рассмотрим опытные данные, приведённые в табл. 16.

Таблица 16

Зависимость порога коагуляции от ξ-потенциала

Компенсирующий ион	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	La^{2+}
ζ-потенциал, *мВ*	-58,8	-57,6	-56,4	-56,0	-52,6	-51,8	-50,8	-45,5
Порог коагуляции KCl	21,6	11,2	7,8	5,4	3,0	2,6	2,3	0,86

В опытах применялась глина, частицы которой окружены двойным электрическим слоем: внутренняя обкладка – анионы, компенсирующий ион – катион. Природная глина, в частности

каолин, в качестве компенсирующих ионов содержит катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+} и др. Если такую глину обрабатывать на фильтре раствором какой-либо соли, например, NaCI , то ионы Na^{+} поглощаются глиной, а ионы Ca^{2+}, Mg^{2+} и другие переходят в раствор и удаляются вместе с фильтратом: происходит обменная адсорбция. Обменная адсорбция – процесс обратимый: вышедшие из глины в раствор катионы способны снова поглощаться глиной, вытесняя из неё натрий; в системе устанавливается адсорбционное равновесие. Если вытесняемые из глины катионы удаляются из сферы взаимодействия, равновесие сдвигается так, что поглощение ионов натрия усиливается. При достаточно продолжительной обработке природной глины раствором NaCI все находившиеся в ней катионы полностью замещаются ионом Na^{+} – получается так называемая натриевая глина. Таким же путём может быть получена глина литиевая, калиевая, кальциевая и др.

В табл. 16 показано, что ζ-потенциал частиц глины падает с увеличением валентности компенсирующих ионов. Это объясняется тем, что с увеличением валентности этих ионов усиливается их притяжение к поверхности частиц глины, что вызывает сжатие диффузного слоя и уменьшение ζ-потенциала. Далее видим, что катионам одинаковой валентности соответствует различный ζ-потенциал: он тем больше, чем меньше истинный радиус иона и тем больше, следовательно, гидрация иона. Из одновалентных катионов Li^{+} гидратирован сильнее других, поэтому он слабее притягивается к поверхности частиц и в меньшей степени сжимает диффузный слой, что обуславливает более высокий ζ-потенциал. Из показанных в таблице двухвалентных катионов сильнее других гидратирован Ca^{2+} и ему соответствует наибольший ζ-потенциал.

Перейдём к вопросу о влиянии ζ-потенциала на устойчивость суспензий глины. Было установлено, что коллоидная система тем устойчивее, чем больше концентрация электролита, необходимая для её коагуляции, т. е. чем больше порог коагуляции. Это положение справедливо и для микрогетерогенных систем, к которым относятся суспензии. В только что описанных

опытах электролитом-коагулятором был KCl; для него и изменены пороги коагуляции. Из табл. 16 видно, что устойчивость суспензии глины тем выше, чем больше ζ- потенциал частиц; наиболее устойчивая литиевая глина, наименее – лантановая.

Если на поверхности частиц суспензии образование двойного электрического слоя невозможно, её устойчивость может быть обусловлена взаимодействием частиц с молекулами жидкой среды; в водной среде создаются вокруг частиц гидратные оболочки, препятствующие агрегации. Для получения в водной среде устойчивой суспензии из частиц, поверхность которых гидрофобна, необходимо осуществить гидрофилизацию поверхности этих частиц. В разделе 5 сказано, что гидрофилизация поверхности является результатом адсорбции на ней молекул поверхностно-активного вещества.

Для стабилизации суспензий ядохимикатов, применяемых в практике защиты культурных растений, широко используются ПАВ группы сульфонатов. В суспензиях ядохимикатов ПАВ, помимо стабилизирующего действия, играют роль веществ, улучшающих смачивание листьев растений и покровов насекомых. Смачивание в данном случае улучшается благодаря понижению поверхностного натяжения жидкой среды в результате адсорбции молекул ПАВ.

8.2. Эмульсии

Эмульсией называют дисперсную систему, содержащую капельки жидкости, взвешенные в другой жидкости. Эмульсия может быть образована только такими жидкостями, которые практически нерастворимы или очень мало растворимы друг в друге. Эмульсии широко распространены в природе и находят разнообразное применение. К природным эмульсиям относятся цельное молоко, сливки, млечный сок каучуконосов, эмульсии воды в нефти и др. Искусственные эмульсии используются в практике защиты культурных растений от вредителей, в медицине – в качестве наружных и внутренних лекарств, в пищевой промышленности – в виде маргарина, майонеза и др.

Степень дисперсности эмульсий в большинстве случаев ниже, чем в коллоидных системах; размер капелек в эмульсиях обычно от 10^{-6} м (1 мк) до $5 \cdot 10^{-5}$ м (50 мк).

Одной из жидкостей, входящих в состав эмульсий, обычно бывает вода. Второй компонент эмульсии – органическая неполярная жидкость, которую принято называть *маслом.* Эмульсии, в которых капельки масла распределены в водной среде, называют эмульсиями первого типа, иначе – первыми эмульсиями, и обозначают сокращённо м/в. Существуют эмульсии, где вода как дисперсная фаза распределена в виде капелек в масляной среде; такие системы называют эмульсиями второго типа, иначе – обратными эмульсиями и обозначают в/м.

Эмульсии, состоящие только из двух компонентов – масла и воды – агрегативно весьма неустойчивы: капельки жидкости, образующей дисперсную фазу, при столкновении неизбежно сливаются. Этот процесс, называемый *коалесценцией,* продолжается до тех пор, пока все капельки не сольются в сплошной слой, что означает разрушение эмульсии. Чтобы эмульсия была устойчивой, необходим стабилизатор, называемый *эмульгатором.*

Рассмотрим сущность стабилизирующего действия эмульгаторов в эмульсиях в/м, которые имеют большое значение в сельскохозяйственном производстве. В качестве эмульгаторов прямых эмульсий широко применяют ПАВ, как содержащие ионогенные полярные группы, так и не содержащие их. ПАВ, содержащие в качестве ионогенных групп – COONa (к ним относятся – мыла) или – SO_3Na (сульфонаты), проявляют эмульгирующее действие в том случае, когда их молекулы содержат углеводородный радикал достаточной длины – от 12 до 18 атомов углерода. Дифильные молекулы такого состава обладают примерно одинаковым сродством к полярной жидкости – воде и неполярным жидкостям – маслам. Они адсорбируются на поверхности раздела двух фаз так, что углеводородная цепь погружена в масло 1, а полярная группа находится в воде 2 (рис. 48).

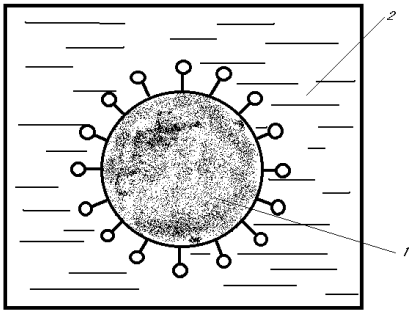


Рис. 48. Схема стабилизации эмульсии ПАВ:
1 – углеводородная цепь; 2 – полярная группа

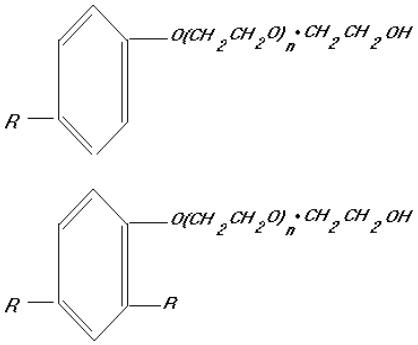
Ионогенная группа эмульгаторов, относящихся к мылам, диссоциирует в воде, образуя органический анион $R - COO^-$. Вследствие этого на поверхности капелек масла образуется двойной электрический слой, который и обуславливает устойчивость эмульсии. К таким эмульсиям приложимы закономерности, определяющие устойчивость гидрозолей с твёрдой дисперсной фазой, в частности правило Шульце-Гарди.

Электрический заряд, связанный с образованием двойного электрического слоя, является фактором устойчивости в разбавленных эмульсиях, где концентрация дисперсной фазы (масла) меньше 1 %. В концентрированных эмульсиях фактор устойчивости – структурированный слой молекул эмульгатора на поверхности капель; слиянию капель препятствует высокая вязкость и механическая прочность адсорбционного слоя, а также его взаимодействие с дисперсной средой. Такой слой может быть образован как ионными (типа мыл), так и неионными эмульгаторами.

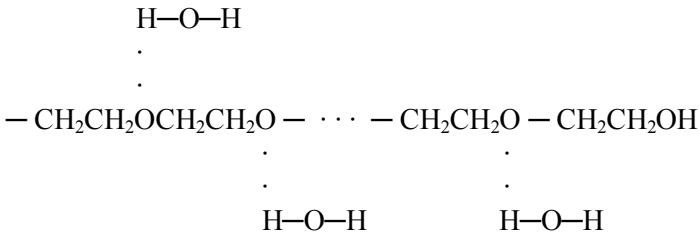
Эмульсия первого типа (*м/в*) образуются в присутствии эмульгаторов, в молекулах которых действие полярной группы, т. е. её сродство к воде, выражено сильнее, чем действие неполярной группы, обладающей сродством к маслу. Эмульгаторы,

в молекулах которых преобладает действие неполярной группы, способствует образованию эмульсий второго типа (*в/м*).

Для стабилизации эмульсий ядохимикатов, в частности фосфорсодержащих органических веществ (меркаптофос и др.), применяются препараты ОП-7 и ОП-10, представляющие собой смеси моно- и диалкилфениловых эфиров полиэтиленгликоля:



В этих соединениях R – углеводородный алкильный радикал, содержащий 7 (в ОП-7) или 10 (в ОП-10) атомов углерода. Радикал R – неполярная гидрофобная часть молекулы, растворяющаяся в масле. Полярная гидрофильная часть молекулы – цепочка из 6 – 12 молекул окиси этилена – CH_2CH_2O. Препараты ОП-7 и ОП-10 относятся к группе неионных эмульгаторов. Гидрофильность цепочки молекул окиси этилена обусловлена образованием водородной связи между атомами кислорода и молекулами воды:



Иногда в качестве эмульгаторов применяют твёрдые вещества в виде высокодисперсных порошков. Порошки, состоящие из гидрофильных веществ, стабилизируют эмульсии в/м. Эмульсии м/в, применяемые в деле защиты растений, стабилизируют глиной, а также основными сернокислыми солями железа (II) и меди: $(FeOH)_2SO_4$ и $(CuOH)_2SO_4$.

Механизм действия твёрдых эмульгаторов сводится к адсорбции их частиц на поверхности капелек с образованием оболочки, препятствующей коалесценции. Частицы гидрофильного эмульгатора, хорошо смачивающиеся водой, адсорбируются на поверхности капелек масла так, что они располагаются в основном в водной фазе, образуя защитный слой (рис. 49, *б*). Частицы гидрофобного эмульгатора (например, сажи), адсорбируются на поверхности капелек воды, располагаясь преимущественно в масляной фазе (рис. 49, *а*); образуется эмульсия типа в/м.

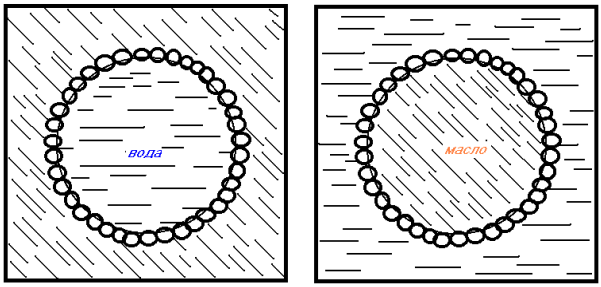


Рис. 49. Схема стабилизации эмульсий порошковыми эмульгаторами:
а – эмульсия в/м, эмульгатор гидрофобный;
б – эмульсия м/в, эмульгатор гидрофильны

Эмульгирующим действием обладают и высокомолекулярные органические соединения, в частности белки. Полагают, что действие белков как эмульгаторов связано, с одной стороны, с их гидрофильностью, с другой стороны, с диссоциацией ионогенных групп (- COOH и - NH_2) и с образованием на поверхности капелек двой-

ного электрического слоя. Такая важная природная эмульсия, как молоко, стабилизирована содержащимися в нём белками.

Применяемые в промышленности эмульсии готовят дисперсионным методом, интенсивно перемешивая взятые в определённых соотношениях составные части: воду, масло и эмульгатор. Дисперсную фазу эмульсии *м/в* иногда составляет и сам ядохимикат, если он – жидкость, мало растворимая в воде. В качестве примера такого ядохимиката можно назвать тиофос:

$$(C_2H_5O)_2POC_6H_4NO_2$$
$$\|$$
$$S$$

Для получения эмульсии, содержащий твёрдый нерастворимый в воде ядохимикат, его растворяют в нефтяном или каменноугольном масле. Раствор диспергируют в воде в присутствии эмульгатора. В этих эмульсиях ядохимикат находится в молекулярно-растворённом виде в капельках масла, взвешенных в воде.

8.3. Порошки

Порошковые вещества и материалы широко распространены в природе (пески) и находят разнообразное применение в сельском хозяйстве (минеральные удобрения, инсектофудициды), в строительной технике (цемент, известь, мел, сухие краски), в энергетике (пылевидное топливо), как пищевые продукты (мука, крахмал), лекарственные препараты и т. д.

Степень дисперсности порошков колеблется в широких пределах (табл.17).

Степень дисперсности порошков существенно влияет на их свойства. Порошки ядохимикатов для наземного опыливания растений содержат частицы размером 15–25 мк. Порошок с более крупными частицами плохо распыляется. Кроме того, крупные частицы плохо удерживаются на обрабатываемой поверхности. Слишком мелкие частицы медленно оседают и уносятся воздушными потоками в сторону от обрабатываемого участка. Частицы размером 15–25 мк обеспечивают наилучшее распыление и наиболее прочное прилипание к обрабатываемым поверхностям.

Таблица 17

Степень дисперсности некоторых порошков

Порошок	Диаметр частиц, *мк*	Порошок	Диаметр частиц, *мк*
Песок……..	50–3000	Каолин ……	2–20
Почвенная пыль….	1–50	Мука пшеничная	
Почвенный ил …	1	высшего сорта…….	50–200
Сера молотая ……	4–250	Крахмал картофель-	
Сера коллоидная…	3	ный……	100–150
Мел молотый…….	5–50	Крахмал кукуруз-	
		ный……..	15–25
		Титановые белила…	0,2–0,7
		Сажа печная газо-	
		вая……..	0,1– 0,3

На прилипаемость частиц оказывает влияние также их форма, степень влажности, химическая природа самих частиц и обрабатываемой поверхности, а также пластичность частиц и поверхности. При шарообразной форме частиц прилипаемость наименьшая в связи с тем, что в этом случае площадь контакта частицы с поверхностью меньше, чем при другой форме частиц. С увеличением влажности увеличивается, как правило, и прилипаемость частиц: в узком зазоре между частицей и контактирующей поверхностью при наличии влаги образуется водный мениск, притягивающий частицы к поверхности. Пластичность частиц и контактирующей поверхности, обусловленные химической природой, способствуют увеличению прилипаемости в связи с возможностью деформации соприкасающихся поверхностей и увеличением площади контакта.

Дисперсность порошков оказывает влияние и на такие их свойства, как *насыпной удельный вес* и *угол естественного откоса.* Эти свойства порошков связаны с тем, что в местах контакта частиц действуют молекулярные силы притяжения, затрудняющие относительное перемещение частиц под действием силы тяжести. Молекулярные силы, а вместе с ними и силы трения возрастают с увеличением дисперсности. Это способствует обра-

зованию более рыхлой структуры. Таким образом, вес порошка в единице объёма, т. е. насыпной удельный вес, уменьшается с увеличением дисперсности. Угол естественного откоса, т. е. угол конуса, образующегося при ссыпании данной массы порошка, с увеличением дисперсности возрастает из-за увеличения сил трения между частицами. Это затрудняет их скатывание.

8.4. Аэрозоли

Аэрозоли – дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой. Дисперсной фазой могут быть твердые частицы или капельки жидкости. Примером могут служить: туман, облака, взвешенная в воздухе пыль, пыльца растений.

Аэрозоли типа дыма (Т-Ж) в огромных количествах образуются в атмосфере из-за выбросов твердых частиц промышленными предприятиями, оказывая вредное влияние на здоровье человека и на растительный и животный мир.

Аэрозоли играют важную роль в метеорологии; в грозовых явлениях; в процессах образования почв из пыли (лессовые почвы в южных районах); для борьбы с вредителями сельскохозяйственных угодий, уничтожения сорняков; в проблемах очистки воздуха от загрязнений; в космонавтике – частицы космической пыли обладают свойствами аэрозолей и т. д.

Для защиты от весенних заморозков цветущие растения окуривают, т. е. создают дымовые завесы, сжигая различные вещества. В технике аэрозоли применяют для покрытия краской и лаком поверхностей деталей машин, стен зданий и т. д. По сравнению с другими способами покрытия аэрозольный способ дает значительную экономию труда и материалов, и обеспечивает более равномерное покрытие обрабатываемых поверхностей. К тому же достигается большой экономический эффект в результате значительного сокращения расхода препаратов (в 50–100 раз). В медицине аэрозоли применяют для лечения путем вдыхания взвешенных в воздухе частиц лекарственных препаратов – *ингаляция.* В военном деле их используют в виде дымовых завес. Применяют их

и в быту для аэрации воздуха, отпугивания насекомых, покрытия мебели, обуви, очистки оконных стекол, посуды и т. д.

Аэрозоли подразделяют на классы по агрегатному состоянию дисперсной фазы. Аэрозоли с жидкой дисперсной фазой называют *туманами*, с твердыми частицами – *дымами*. Аэрозоли с твердой дисперсной фазой, размеры частиц которых больше, чем у дымов называют обычно *пылью.* Туманы (Ж-Г) можно было бы назвать *аэроэмульсиями*; пыль – диспергационные аэрозоли (Т – Г); дым – конденсационные аэрозоли (Т – Г). Точнее пыли и дым можно было бы назвать *аэросуспензиями,* т. к. степень дисперсности подавляющего большинства аэрозолей значительно ниже, чем у золей, и близка к дисперсности эмульсий и суспензий ($\sim 10^5 - 10^7$ м$^{-1}$). Для некоторых аэрозолей, например, для распыленного оксида цинка, степень дисперсности заходит действительно в область золей.

Встречаются и смешанные системы, состоящие из дыма, тумана, пыли – это "смог" (от англ. smog: smok –дым + fog –туман).

Высоко- и грубодисперсные аэрозоли неустойчивы, первые – вследствие частых столкновений частиц между собой и со стенками, вторые – из-за малой вязкости среды имеют большую скорость седиментации. В табл. 18 даны размеры радиусов частиц некоторых аэрозолей.

Таблица 18

Размеры частиц некоторых аэрозолей

Вещество дисперсной фазы (аэрозоли)	Размеры частиц, м
Вода (туман)	$5 \cdot 10^{-7}$
» (слоистые облака)	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
» (дождевые облака)	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$
H_2SO_4 (туман)	$5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-6}$
Дым табачный	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$
топочный	$1 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-5}$
ZnO	$5 \cdot 10^{-8}$
P_2O_5	$4 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$
Пыль природная	$10^{-6} - 10^{-4}$
Пыльца и споры растений	$10^{-6} - 10^{-5}$

Строгая характеристика дисперсности аэрозолей может быть получена на основе кривых распределения частиц по размерам. Экспериментальное определение линейной скорости оседания частицы позволяет вычислить ее радиус *r*. В монодисперсной системе (*r*= *const*) все частицы оседают с одинаковой скоростью, и значение линейной скорости частицы *u* может быть найдено по смещению *h* границы суспензии с чистой средой вниз за время *t*. Для равномерного движения $u=\frac{h}{t}$. Реальные дисперсные системы, как правило, неоднородны и измерить линейную скорость оседания частицы трудно. Поэтому разработаны способы, основанные на регистрации изменений макроскопических свойств суспензии во времени. Наиболее точным является метод непрерывного взвешивания, заключающийся в измерении изменения массы чашечки, погруженной в суспензию на определенном уровне.

Аэрозоли образуются двумя методами: дисперсионным и конденсационным. Природные туманы и облака, а также дым – продукт сгорания различных веществ – образуются в результате конденсации водяных паров и молекул различных окислов. Аэрозоли, применяющиеся в сельском хозяйстве и технике, получают как конденсационным, так и дисперсионным методами.

В сельском хозяйстве применяют чаще всего аэрозоли типа туманов, для получения которых пользуются обычно термомеханическим способом. По этому методу рабочую жидкость (раствор твёрдого ядохимиката в нефтяном масле или жидкий ядохимикат) продавливают горячими газами через сопло со скоростью 250–300 м/с. Жидкость при этом дробится на мелкие капельки, которые под действием высокой температуры частично или полностью испаряются. Пары масла и твёрдого или жидкого ядохимиката, попадая в зону холодного воздуха, конденсируются в капельки жидкости (туман), или мелкие твёрдые частицы (дым). Метод, называемый в практике термомеханическим, является по существу дисперсионно-конденсационным методом: сначала рабочая жидкость диспергируется на капельки, затем образовавшиеся из них парообразные вещества конденсируется,

образуя аэрозоль. Таким методом получают аэрозоли с размерами частиц 0,5–50 мк. При дроблении жидкости без нагревания (мелкокапельное опрыскивание) получаются грубодисперсные туманы с размерами частиц 50–150 мк.

По степени дисперсности аэрозоли делятся на две группы: аэрозоли коллоидной степени дисперсности с размерами частиц меньше 10^{-7} м (0,1 мк) и аэрозоли, относящиеся к микрогетерогенным системам, с размерами частиц больше 10^{-7} м. Первая группа аэрозолей является седиментационно устойчивыми, неоседающие дымы и туманы; вторая группа – седиментационно неустойчивые, оседающие системы.

Агрегативная устойчивость аэрозолей меньше устойчивости коллоидных систем с жидкой дисперсионной средой. Это объясняется отсутствием в аэрозолях тех факторов устойчивости, которые есть в гидрозолях: двойной электрический слой, гидратная оболочка, студнеобразная плёнка на поверхности частиц. Скорость коагуляции в аэрозолях относительно велика, чему способствует интенсивность броуновского движения и частота столкновений частиц. Всякое воздействие на аэрозоль, увеличивающее частоту столкновений частиц, увеличивает скорость коагуляции. Это, например, механическое перемешивание, конвекционные токи, действие ультразвука.

Седиментационная неустойчивость грубодисперсных аэрозолей выражена в большей мере. Их частицы оседают в воздухе гораздо быстрее, чем частицы водных суспензий такого же размера и такой же плотности. Причина этого станет ясной при рассмотрении уравнения, вытекающего из закона Стокса

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (d - d_0) g}{\eta}. \qquad (104)$$

Так как плотность воздуха d_0 гораздо меньше плотности частиц аэрозолей d, разность $d—d_0$ велика; поэтому велика и скорость седиментации v. Кроме того, вязкость воздуха η приблизительно в 57 раз меньше вязкости воды (при 20 ^{0}С и давлении 1 атм). Стоящая в знаменателе величина вязкости мала, поэтому v имеет большое значение. Из уравнения (104) следует,

что скорость оседания частиц быстро нарастает с увеличением их радиуса, т. к. она прямо пропорциональна квадрату радиуса.

Сравнение свойств аэрозолей различной степени дисперсности показывает, что наиболее устойчивы аэрозоли со средними размерами частиц. Высокодисперсные аэрозоли быстро коагулируют вследствие более высокой интенсивности броуновского движения; укрупнившиеся в результате коагуляции частицы оседают. Неустойчивость грубодисперсных аэрозолей обусловлена большой скоростью оседания частиц.

В практике приходится иметь дело не только с искусственным получением аэрозолей, но и с разрушением аэрозолей, образующихся в природных или в производственных условиях. Разрушение природных аэрозолей, например, туманов и облаков осуществляют на основе использования явления коагуляции. Например, в облако вводят с самолёта высокодисперсные частицы какого-либо вещества (например, AgI или PbI_2). Эти частицы играют роль зародышей, вызывающих кристаллизацию капелек переохлаждённой воды. По другому методу в облаке или в тумане диспергируют концентрированный раствор гигроскопического вещества (например, $CaCI_2$). Капельки этого раствора, сталкиваясь с капельками воды, поглощают их, постепенно увеличиваются и падают на землю.

В мировой практике разработан и успешно применяется способ разрушения градовых облаков, основанный на применении зародышей. В облаке, в котором с помощью радиолокаторов установлено зарождение града, взрывают снаряды или ракеты, начинённые определённым веществом. В месте взрыва образуется большое число мелких частиц этого вещества, играющих роль зародышей; на них кристаллизуется переохлаждённая вода. Ввиду большой концентрации зародышей невозможно образование крупных градин (на это не хватает воды). Мелкие градины, падая вниз, или тают в тёплых слоях воздуха, или достигают земли в виде крупы, безопасной для растений.

Высокую эффективность показал метод разрушения облаков и туманов с помощью твёрдой двуокиси углерода (сухой лёд). Твёрдая CO_2 ($t = -79{,}8\ ^0C$) распределённая в облаке среди

капелек переохлаждённой воды, вызывает резкое охлаждение прилегающего к ней воздуха и образование массы мелких кристалликов льда (зародышей), которые быстро растут и выпадают в виде снежинок. Для гигиенической очистки газов промышленных предприятий и для улавливания содержащихся в них ценных веществ (оксидов различных металлов, цементной пыли, сажи и др.) широко применяют метод электроосаждения, в основе которого лежит явление электрофореза (рис. 50).

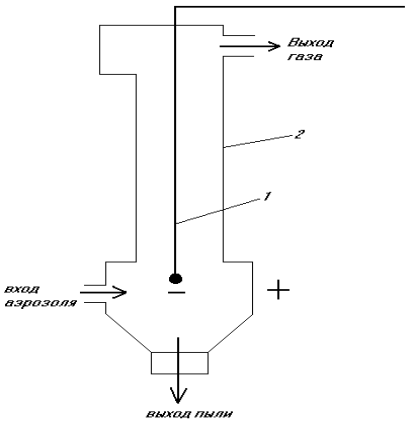


Рис. 50. Схема электрофильтра для отчистки газов:
1 – катод; 2 – анод

Взвешенным в дымовых газах частицам сообщают достаточной величины заряд в электрическом поле высокого напряжения (~ 90000 В). Электроны, выходящие в большом количестве из катода высокого напряжения 1, ионизируют воздух. Образовавшиеся газовые анионы адсорбируются частицами дыма и заряжают их отрицательно. Частицы движутся к аноду 2, разряжаются на нём и падают вниз (см. рис. 50).

Вопросы к главе 8.

1 В чём причина седиментационной неустойчивости микрогетерогенных систем?

2 По каким внешним признакам можно отличить суспензию от коллоидного раствора?

3 Назвать факторы агрегативной устойчивости суспензий.

4 Как можно получить устойчивую суспензию гидрофобного вещества в воде?

5 Указать степень дисперсности эмульсий и области их применения.

6 Что такое прямые и обратные эмульсии? Как они обозначаются?

7 Какой состав имеют поверхностно-активные вещества, применяемые в качестве эмульгаторов?

8 Какого типа эмульсия (м\в или в\м) получится при использовании глины в качестве эмульгатора?

9 Каковы области применения порошков?

10 Почему порошки ядохимикатов, применяемых для наземного опыливания растений, должны содержать частицы размером 15–25 мк?

11 Какие факторы влияют на прилипаемость частиц порошков?

12 Как влияет дисперсность порошков на насыпной удельный вес и на угол естественного откоса?

13 Указать значение аэрозолей в природе и в практике.

14 Какими методами получают аэрозоли, применяемые в сельском хозяйстве?

15 Чем отличаются аэрозоли от лиозолей по агрегативной устойчивости?

16 Объяснить седиментационную неустойчивость грубодисперсных аэрозолей.

17 На чём основаны способы разрушения туманов и облаков?

18 Как производят очистку газов промышленных предприятий?

9. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

9.1. Особые свойства высокополимеров

Среди неорганических и особенно среди органических соединений многие состоят из больших молекул с молекулярным весом от нескольких тысяч до нескольких миллионов. Это так называемые высокомолекулярные соединения. Из природных неорганических веществ к этому классу относятся: алмаз, графит, кристаллическая двуокись кремния (горный хрусталь), различные алюмосиликаты, в частности глины, слюда и др. Кристалл алмаза рассматривается как одна громадная молекула. В графите молекулой считают совокупность атомов, расположенных в одной плоскости в виде шестиугольников. К природным органическим высокомолекулярным соединениям относятся белки, нуклеиновые кислоты, крахмал, клетчатка, гумус, каучук и др.

У многих высокомолекулярных соединений атомы, входящие в состав молекул, расположены вдоль одной линии образуя своеобразную цепь, длина которой может превышать 10^{-6} м (1 мк). Большие размеры цепных линейных молекул обусловливают особые свойства образуемых ими веществ: эластичность, механическую прочность, высокую вязкость растворов, способность вытягиваться с образованием нитей и плёнок, способность набухать в некоторых жидкостях и др.

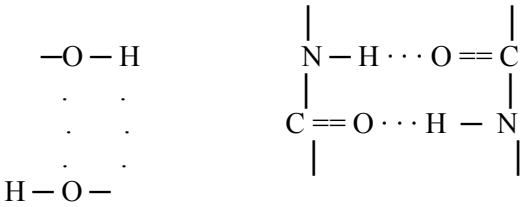
Эластичность – способность веществ восстанавливать нарушенные под влиянием механических воздействий размеры и форму – полезное качество многих тканей живых организмов (кожи, волос, мускулов и др.), придаёт ценные технические свойства изделиям из каучука, природных и химических волокон, кожи и др. Эластичность обусловлена гибкостью линейных цепных макромолекул. Гибкость молекул, в свою очередь, объясняется вращением отдельных участков цепи, соединённых одинарной связью, вокруг оси С—С. Вращение одних участков цепи относительно других возможно в том случае, когда вращающиеся участки обладают достаточным запасом кинетиче-

ской энергии, чтобы преодолеть действующие между соседними атомами силы притяжения. Этим объясняется то, что эластичность растёт с повышением температуры и, наоборот, падает с её понижением. Например, резина высокоэластичная при комнатной температуре, становится хрупкой как стекло при температуре жидкого воздуха (–190 °С).

На механическую прочность полимерных материалов влияет, прежде всего, прочность химических связей между образующими молекулярную цепь атомами: чем прочнее связи, тем выше механическая прочность. Далее, механическая прочность зависит от взаимного расположения цепей: наибольшей прочности соответствует ориентация цепей в определённом направлении с образованием большого числа межмолекулярных связей. Из природных полимеров высокая степень ориентации свойственна, в частности, молекулам клетчатки, чем и объясняется большая прочность целлюлозных волокон, достигающая прочности стали: разрывная прочность льняного волокна 60–100 кгс/мм^2, стальной проволоки – 100 – 200 кгс/мм^2.

Технология химических волокон, особенно синтетических, разрабатывается с учётом создания условий, благоприятных для взаимной ориентации макромолекул с образованием возможно большего числа межмолекулярных связей. Такая ориентация достигается вытягиванием волокон при определённой температуре. Вытягивание распрямляет изогнутые молекулы и уменьшает поперечные размеры молекулярных пачек.

Интенсивность сил межмолекулярного взаимодействия полимеров зависит в значительной степени от наличия полярных групп (–OH, –COOH, –CHO, ═CO, –NH_2 , –CONH – и др.) в макромолекулах. Полярные группы, в состав которых входят атомы кислорода, азота и водорода, принадлежащие соседним молекулам, взаимодействуют между собой, образуя водородные связи. Например, между двумя соседними группами – OH или – CONH—образуются по две водородные связи:



Особую роль макромолекулы играют в организмах. Громадное разнообразие растительных и животных организмов, а также микроорганизмов основывается, прежде всего, на различии в составе присущих им молекул нуклеиновых кислот и белков. Ясно, что только при больших размерах молекул возможно большое разнообразие их свойств и связанное с этим разнообразие организмов. Кроме того, чем больше размер молекулы, в частности её длина, тем больше число форм, которые может принимать эта молекула. Для макромолекул существенно то, что их свойства зависят не только от состава, но и от формы, т. е. от того, как молекулярная цепь уложена в пространстве, какова её пространственная структура (конформация). Влияние формы на свойства особенно резко выражено у молекул белков, играющих роль ферментов. Далее, большая длина линейных макромолекул при их параллельной ориентации обуславливает высокую механическую прочность тканей организмов: растительных и животных волокон, древесины, кожи, мускулов и др. Для линейных макромолекул характерно также свойство образовывать пространственные сетчатые структуры, в ячейках которых может удерживаться большое количество жидкости – это так называемые студни. В структурах, свойственных живым организмам, важную роль играет содержащаяся в них вода; тело медузы, представляющая собой живой студень, содержит 99 % воды.

Возможность разнообразить практически в неограниченных масштабах состав макромолекул и свойства, образуемых ими веществ широко используется в производстве синтетических полимерных материалов. В настоящее время химическая промышленность производит различные виды синтетических

волокон, пластических масс, каучуков, а также плёнки, лаки, клеи и другие полимерные материалы.

9.2. Свойства растворов высокополимеров

Растворы высокополимеров в недалёком прошлом рассматривались как особый класс коллоидных систем. От лиофобных золей эти растворы отличаются, прежде всего, агрегатной устойчивостью, обусловленной активным взаимодействием частиц растворённого вещества с жидкой средой. Учитывая эту особенность, растворы высокомолекулярных соединений назвали *лиофильными коллоидами*, а в случае водной среды – *гидрофильными*.

Более поздние исследования, в частности работы В.А. Каргина, А.А. Тагер и других, показали, что самопроизвольно образующиеся растворы высокомолекулярных соединений термодинамически устойчивы и представляют собой истинные молекулярные растворы. В виде больших размеров молекул, приближающихся по длине к размерам мицелл, молекулярные свойства высокополимеров обладают некоторыми свойствами присущими лиофобным коллоидам. К таким свойствам можно отнести неспособность растворённых частиц проходить через перегородки, проницаемые для малых молекул и ионов. Они имеют малую скорость диффузии и др. Общность некоторых свойств, присущих и молекулярным растворам высокополимеров и коллоидным мицеллярным системам, позволяет применить к тем и к другим общие методы исследования, в частности диффузионный метод определения размеров и массы частиц.

Сходство молекулярных растворов высокополимеров с коллоидными растворами неглубоко и по существу чисто внешнее: оно обусловлено близостью размеров частиц, а не их природой.

Коллоидные растворы содержат мицеллы, состоящие из большого числа молекул. Молекулы, входящие в состав коллоидных частиц, не способны к активному взаимодействию с дисперсной средой, что дало основание назвать эти системы *лиофобными*. Коллоидный раствор – система гетерогенная. Высокая степень дисперсности коллоидных систем и большой запас

свободной поверхностной энергии являются причиной агрегативной неустойчивости и необратимости этих систем.

Растворы высокомолекулярных соединений, образовавшиеся в результате взаимодействия растворённых веществ с растворителями без участия третьего компонента – стабилизатора, являются истинными, т. е. молекулярно-дисперсными растворами. Истинные растворы гомогенны, следовательно, однофазны; здесь отсутствует обладающая избытком свободной энергии поверхность раздела между частицами растворённого вещества и растворителем. Как все молекулярно-дисперсные системы, растворы высокополимеров агрегативно устойчивы и обратимы.

Высокомолекулярные вещества способны образовывать как истинные растворы, так и коллоидные системы. Высокополимер, хорошо растворимый в данной жидкости, образует в ней истинный раствор. В жидкостях, не растворяющих данный высокополимер, образуются коллоидные системы (золи), содержащие в качестве дисперсной фазы агрегаты молекул полимера. Как и все коллоидные системы, золи высокополимеров устойчивы только в присутствии стабилизаторов.

Каучук хорошо растворим в углеводородных жидкостях (бензол, бензин и др.) и образует в них истинные растворы. В воде каучук практически не растворим и способен существовать в ней в виде коллоидной дисперсии, называемой *латексом*. В натуральном латексе роль стабилизатора играют белки, образующие адсорбционные соли на поверхности коллоидных частиц каучука. В синтетических латексах в качестве стабилизаторов применяют мыло и другие вещества, способные создавать защитные адсорбционные соли.

Добавление электролита к раствору высокополимера может вызвать отделение диспергированного вещества от жидкой среды и выпадение его в осадок в виде хлопьев. Уменьшение концентрации электролита приводит к диспергированию осадка, т. е. к возврату системы в первоначальное состояние. Таким образом, изменение состояния в растворах высокополимеров носят обратимый характер, в то время как в коллоидных системах эти изменения, как правило, необратимы.

9.3. Вязкость растворов высокополимеров

Растворы высокополимеров по сравнению с коллоидными растворами низкомолекулярных соединений одинаковой процентной концентрации отличаются, прежде всего, более высокой вязкостью.

Для количественного описания вязкости жидкостей применяется закон Ньютона

$$F = \eta \ S\frac{du}{dx} \ , \qquad (105)$$

где F – сила трения, необходимая для перемещения двух слоёв жидкости; η – коэффициент вязкости; S – площадь перемещающихся слоёв; du/dx – градиент скорости движения слоёв.

Коэффициент вязкости, который обычно называют просто вязкостью, в некоторых жидких системах является величиной, не зависящей от скорости течения; такую вязкость называют нормальной или ньютоновой.

Вязкость коллоидных растворов подчиняется закону Эйнштейна:

$$\eta \ = \ \eta_0(1+2{,}5\varphi) \, , \qquad (106)$$

где η_0 – вязкость дисперсионной среды; φ – суммарный объём частиц дисперсной фазы в 1 мл золя (величина пропорциональная концентрации).

Закон Ньютона приложим только к разбавленным растворам высокополимеров, где отсутствует взаимодействие молекул между собой. С повышением концентрации наблюдается аномалия вязкости в этих растворах: вязкость падает с увеличением скорости течения раствора. Одна из причин аномалии – изменение формы макромолекул. Если макромолекулы в неподвижном растворе свёрнуты в клубки, то при течении жидкости через капилляр клубки распрямляются и превращаются в линейные молекулы, ориентирующиеся вдоль капилляра по направлению течения. Такая ориентация молекул уменьшает сопротивление движущейся жидкости и вязкость. Вторая причина аномалии

вязкости, которая играет заметную роль в более концентрированных растворах высокополимеров, – взаимодействие макромолекул между собой с образованием ассоциатов и отдельных сетчатых структур, увеличивающих сопротивление течению. С увеличением скорости течения раствора разрушаются структуры и ассоциаты, в связи с чем уменьшается вязкость.

Вязкость жидкостей, обусловленная рыхлой структурой и зависящая от градиента скорости течения, названа *структурной вязкостью*. При какой-то определённой для каждой системы скорости течения межмолекулярная структура разрушается, после чего система проявляет нормальную вязкость, подчиняющуюся закону Ньютона.

Другое существенное отличие растворов высокополимеров от растворов низкомолекулярных соединений и коллоидных растворов – резкое возрастание вязкости с концентрацией раствора, что свидетельствует об отступлении от закона Эйнштейна. Причина этой аномалии заключается, с одной стороны, в следующем. Свернутые в клубки макромолекулы содержат механически связанный растворитель, что уменьшает количество свободного растворителя и как бы увеличивает концентрацию раствора. С другой стороны, увеличение концентрации раствора усиливает отмеченное выше структурообразование, в результате чего возникает структурная вязкость.

На вязкость растворов высокополимеров значительно влияют молекулярный вес и форма молекул полимера. С увеличением размеров молекул усиливается и сопротивление течению, что приводит к возрастанию вязкости. Установлена определённая зависимость между вязкостью разбавленного раствора и молекулярным весом растворённого вещества. На этой зависимости основан один из методов определения молекулярного веса высокополимеров.

Макромолекулы, свернутые в клубки, оказывают меньшее сопротивление течению по сравнению с выпрямленными цепями в том случае, когда эти цепи взаимодействуют друг с другом, образуя ассоциаты или пространственные сетчатые структуры.

9.4. Растворы высокомолекулярных электролитов

Среди высокомолекулярных соединений известны вещества, обладающие в водных растворах свойствами электролитов. Важнейшими природными представителями этой группы веществ, называемых высокомолекулярными электролитами, иначе полиэлектролитами, являются белки. Их молекулы состоят из кислотных остатков. Аминокислоты содержат две ионогенные группы – карбоксильную – COOH, несущую кислотные свойства, и аминогруппу – NH_2, обладающую основными свойствами. Аминокислоты, а, следовательно, и белки – амфотерные электролиты.

Сущность процесса диссоциации белковых молекул можно уяснить на примере простой молекулы аминокислоты. Молекула аминокислоты, диссоциируя, отщепляет водородный ион

$$H_2N - R - COOH \leftrightarrow H_2N - R - COO^- + H^+ . \qquad (107)$$

Основные свойства аминокислот проявляются в способности присоединять ионы водорода аминогруппами

$$HOOC - R - NH_2 + H^+ \leftrightarrow HOOC - R\ NH_3^+ . \qquad (108)$$

Амфотерные электролиты (амфолиты), у которых кислотные свойства выражены в такой же степени, как и основные, растворяясь в чистой воде, отщепляют столько же водородных ионов, сколько и присоединяют их. Ясно, что растворы таких электролитов в воде должны иметь нейтральную реакцию. У аминокислот, как и у белков, кислотные и основные свойства выражены, как правило, в различной степени: у некоторых из них преобладают кислотные свойства, у других – основные. Белки с преобладанием кислотных свойств в водном растворе отщепляют водородных ионов больше, чем присоединяют их, в результате растворы таких белков имеют слабокислую реакцию. Те же белки, у которых основные свойства выражены сильнее, чем кислотные, в водном растворе присоединяют больше водородных ионов, чем отщепляют их, в результате в растворе создаётся избыток гидроксильных ионов, что соответствует щелочной реакции среды.

Молекулы белков с преобладанием кислотных свойств, растворяясь в чистой воде, заряжаются отрицательно, т. к. отщепле-

ние каждого иона H^+ сообщает частице белка в соответствии с равенством (107) отрицательный элементарный заряд. Чем сильнее выражено у белка преобладание кислотных свойств над основными, тем выше отрицательный заряд его частиц в водном растворе. Белки с преобладанием основных свойств заряжаются в водном растворе в соответствии с равенством (108) положительно. Положительный заряд частиц белка тем больше, чем сильнее преобладание основных его свойств над кислотными.

Направление обратимых процессов, выражаемых равенствами (107) и (108), определяется концентрацией водородных ионов той среды, в которой они протекают. Увеличение концентрации водородных ионов сдвигает равновесие, выражаемое равенством (107) влево, что соответствует уменьшению отрицательного заряда частиц белка. Равновесие, выражаемое равенством (108), с увеличением концентрации водородных ионов сдвигается вправо, что соответствует увеличению положительного заряда частиц белка. Уменьшение концентрации водородных ионов сдвигает равновесия, выражаемые равенствами (107) и (108), в противоположную сторону по сравнению с теми изменениями, которые вызываются увеличением концентрации ионов H^+.

Изложенное выше позволяет сделать следующий важный вывод: *заряд частиц белков зависит от реакции среды и меняется с изменением последней.*

В большинстве животных и растительных белков кислотные свойства преобладают над основными. Их частицы, растворяясь в чистой воде, заряжаются отрицательно, а растворы приобретают слабокислотную реакцию. С увеличением концентрации ионов H^+ (с добавлением сильной кислоты) кислотные свойства белка ослабляются (группы – COOH отщепляют меньше ионов H^+), а основные свойства усиливаются (группы – NH_2 присоединяют больше ионов H^+). Вследствие этого падает отрицательный заряд частиц белка.

Увеличивая концентрацию ионов H^+ в растворе, можно уравнять кислотные свойства белка с основными. В такой среде каждая частица белка отщепляет столько же ионов H^+, сколько и присоединяет их. В результате число отрицательных зарядов

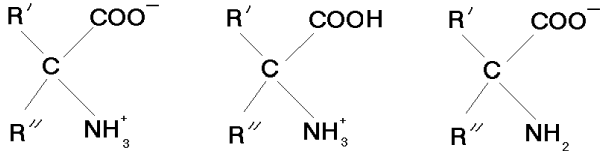
частицы становится равным числу положительных зарядов, а её суммарный заряд – нулю. Белок с нулевым зарядом частиц находится в *изоэлектрическом состоянии*. Значение pH среды, при котором достигается изоэлектрическое состояние, называется *изоэлектрической точкой* – ИЭТ (табл. 19).

Таблица 19

Изоэлектрическая точка белковых веществ

Белок	pH	Белок	pH
Казеин.	4,6	Гемоглобин	6,7
Желатин	4,7	Глиадин пшеничного	
Альбумин яйца . . .	4,8	зерна . . .	7,1
Глобулин		Зеин кукурузного зерна . .	6,2
	5,4	Клупеин	12,5

Состояние молекул аминокислот в изоэлектрической точке можно представить в форме диполярных ионов, называемых иначе цвиттерионами (схема I):



(I)pH = ИЭТ, (II)pH < ИЭТ, (I) pH > ИЭТ.

В средах с pH<ИЭТ ионы H^+ присоединяются к группе – COO^-, превращая её в нейтральную группу – COOH ; в результате аминокислоты, а также и состоящие из них белки заряжаются положительно (схема II). В средах с pH > ИЭТ группа $–NH_3^+$ теряет ион H^+ и превращается в нейтральную группу $–NH_2$; в результате аминокислоты и белок заряжаются отрицательно, схема III.

ИЭТ белка зависит от того, в какой степени кислотные свойства в нём преобладают над основными, или наоборот. В табл. 20 видно, что у казеина преобладание кислотных свойств над основными выражено сильнее всего, а у гемоглобина – слабее всего. Чтобы ослабить кислотные свойства казеина и уравнять их с основными, требуется заметная кислотность среды (pH 4,6). Кислотные свойства гемоглобина уравниваются с основными свойствами при очень малой кислотности (pH 6,7). У глиадина пшеничного зерна основные свойства над кислотными преобладают очень слабо. В среде с незначительной щелочностью (pH 7,1) основные свойства глиадина уравниваются с кислотными.

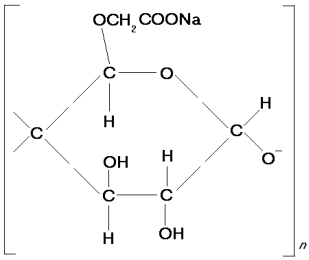
Если в среде, в которой находятся электронейтральные частицы белка, увеличивать концентрацию водородных ионов, т. е. брать растворы с pH< ИЭТ, то основные свойства белка начнут преобладать над кислотными и его частицы приобретут положительный заряд.

Можно формулировать общее положение, выражающее зависимость заряда белка от реакции среды: его частицы при pH = ИЭТ электронейтральны, при pH<ИЭТ положительны, при pH>ИЭТ отрицательны.

Белки, являясь амфотерными соединениями, способны связывать как водородные, так и гидроксильные ионы, в силу чего обладают буферными свойствами. Буферное действие крови обусловлено, главным образом, содержащимся в ней белком гемоглобином. Что касается минеральных буферов крови – карбонатного и фосфатного, то они играют второстепенную роль.

Кроме белков, к природным полиэлектролитам относятся такие важные биополимеры, как нуклеиновые кислоты, а также агар – агар, гуммиарабик и др.

Из природного биополимера целлюлозы путём химических превращений получают полиэлектролит-карбоксиметилцеллюлозу: гидроксильные группы молекул целлюлозы превращаются в ионогенные группы $–OCH_2COOH$ или $–OCH_2COONa$. Строение растворимой в воде натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, применяемой при бурении нефтяных скважин, в качестве клея и т. д., можно представить в виде следующей схемы:



Макромолекулы растворимых в воде полиэлектролитов диссоциируют, отщепляя в раствор простые ионы, например H^+ или Na^+, и образуют многозарядный полимерный ион. Между соседними одноимённо заряженными группами (например, $-COO^-$ или $-NH_3^+$) полимерного иона действуют силы отталкивания, что влияет на конформацию такого иона. В длинноцепочных молекулах электрические силы отталкивания противодействуют силам, стремящимся свернуть молекулу в клубок, иначе говоря, содействуют её распрямлению. Это явление отчетливо выражено у белков, заряд которых и связанная с ним конформация молекул определяется реакцией среды.

Этим объясняется влияние pH среды на свойства растворов белков и других полиэлектролитов. Опытным путем установлено, что вязкость, а так же осмотическое давление их растворов с увеличением pH среды проходят через минимум (рис. 50).

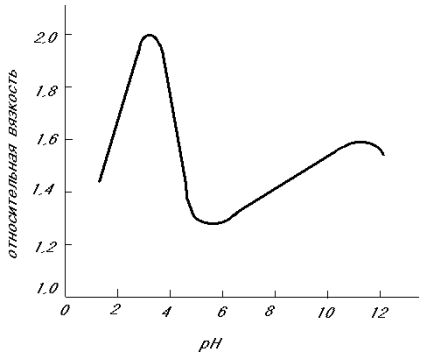


Рис. 50. Влияние pH среды на вязкость раствора желатина

Прежде всего обращает на себя внимание отчетливо выраженный минимум вязкости раствора желатина, соответствующий её изоэлектрической точке (pH 4,7). В такой среде молекулы желатина электронейтральны и поэтому свёрнуты в наиболее плотный клубок, который оказывает меньшее сопротивление течению, чем распрямлённая молекула. При pH ниже или выше ИЭТ белок заряжается– в первом случае положительно, во втором – отрицательно.

Это вызывает распрямление молекулярных клубков, усиление гидратации, увеличение их объёма, а значит, влечёт за собой увеличение вязкости. В сильнокислотной и сильнощелочной средах происходит уменьшение диссоциации ионогенных групп белка, свертывание молекул и уменьшение вязкости.

Осмотическое давление раствора желатина в ИЭТ минимально потому, что свёрнутые в плотный клубок молекулы имеют минимальное число гибких участков, способных совершать колебательные движения. Эти движения производят такой же эффект, как и движения отдельных свободных частиц. Осмотическое давление возрастает в обе стороны от ИЭТ вследствие того, что распрямлённые молекулы обладают большей гибкостью, т. е. большим числом колеблющихся участков. Уменьшение диссоциации ионогенных групп и свёртывание макромолекул, вызванные большой концентрацией кислоты или щелочи, уменьшают осмотическое давление.

9.5. Влияние электролитов на свойства растворов высокомолекулярных соединений

Добавляя электролит к раствору высокомолекулярного соединения, можно вызвать отделение растворённого вещества от растворителя с дальнейшим выпадением его в осадок. Это явление, внешне напоминающее коагуляцию гидрофобных коллоидов электролитами, имеет, однако, свои особенности. В то время как коагуляция гидрофобных золей вызывается обычно небольшой концентрацией электролита(иногда сотые доли миллимоля на литр), осаждение высокомолекулярного соединения требует

концентрации электролита, в десятки и сотни раз превышающей порог коагуляции того же электролита по отношению к гидрофобным золям.

Резкое различие в устойчивости гидрофобных коллоидов и водных растворов высокомолекулярных соединений объясняется разными факторами устойчивости, неодинаковым характером связи частиц растворённого вещества с молекулами растворителя. Частицы лиофобного коллоида неактивны по отношению к растворителю, и устойчивость лиофобных систем связана с наличием на поверхности частиц двойного электрического слоя и с его толщиной. Диффузный слой сжимается уже при небольшой концентрации электролита – тем меньшей, чем выше валентность противоположно заряженных ионов электролита. Этим и объясняется высокая чувствительность гидрофобных коллоидов к действию электролитов.

Выпадение в осадок высокомолекулярных соединений под действием концентрированных растворов электролитов получило название *высаливания*. Механизм высаливания сводится к уменьшению растворимости высокополимера в концентрированных растворах электролитов. Вводимые в раствор ионы электролита связывают молекулы растворителя, относительное содержание несвязанных его молекул уменьшается, в связи с чем и уменьшается и растворимость полимера.

Высаливающее действие различных электролитов по отношению к одному и тому же веществу неодинаково. Разница в высаливающем действии сильнее выражена у анионов, чем у катионов. В качестве примера рассмотрим высаливающее действие натриевых солей различных кислот по отношению к щелочному раствору яичного белка:

$$\underset{0,56}{\tilde{N}_4H_4O_6^{2-}} > \underset{0,80}{SO_4^{2-}} > \underset{1,69}{CH_3COO^-} > \underset{3,62}{CI^-} > \underset{5,42}{NO_3^-} > \underset{\infty}{CNS^-}$$

Числа, стоящие под формулами анионов, означают концентрации натриевых солей соответствующих кислот, выраженных в *моль/л.* При указанных концентрациях солей наблюдается помутнение раствора, которое служит признаком начавшегося

осаждения белка. Видно, что высаливающее действие рассматриваемых солей уменьшается слева направо. Тартрат натрия действует наиболее энергично, поэтому высаливает белок при наименьшей концентрации. Знак бесконечности, относящийся к роданид-иону, указывает на то, что эта соль не способна произвести высаливание белка даже при максимально возможной концентрации.

Высаливающее действие ионов соответствует их положению в лиотропных рядах. В порядке уменьшения высаливающего действия в водных растворах анионы и катионы располагаются в следующие лиотропные ряды:

$$SO_4^{2-} > CH_3COO^- > CI^- > NO_3^- > Br^- > CNS^-$$

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$$

$$Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$$

От добавления к раствору высокополимера какого-либо низкомолекулярного вещества (например, спирта или электролита) иногда раствор делится на две жидкие фазы – явление, названное *коацервацией*. Кроме *простой коацервации*, вызываемой действием низкомолекулярного вещества, бывает *комплексная коацервация*, наблюдающаяся при взаимодействии растворов различных полимеров. Коацервацию рассматривают как процесс, аналогичный эмульгированию и обусловленный понижением растворимости высокополимера. Понижение растворимости может быть вызвано не только добавлением какого-либо вещества, связывающего растворитель, но изменением температуры или pH среды.

В биологических процессах существенную роль играют комплексные коацерваты, в состав которых входят белки. Коацерваты, состоящие из взвешенных в жидкости мелких капелек, представляют собой дисперсную систему с большой удельной поверхностью, способную к взаимодействию с внешней средой. Со способностью высокополимеров образовывать при взаимодействии коацерваты А.И. Опарин связывает процесс происхождения жизни на Земле.

9.6 Мембранное равновесие

Рассмотрим случай, когда раствор высокомолекулярного электролита или коллоидный раствор, содержащий частицы с двойным электрическим слоем ионов, соприкасается с раствором низкомолекулярного электролита через мембрану, пропускающую обычные малые ионы, но задерживающую крупные высокополимерные ионы и коллоидные частицы. Для ясности представим себе сосуд, разделённый указанной мембраной на две половины. Допустим, левая половина раствора заполнена раствором высокополимера или золем, а правая – раствором обычного электролита, например NaCI. Состав растворов в сосуде в начале процесса можно представить схемой:

$$R^{z-} \quad zNa^{+} \qquad\qquad Na^{+} \quad CI^{-}$$

$$c_1 \quad zc_1 \qquad\qquad c_2 \quad c_2$$

Знаком R^{z-} обозначена отрицательная гранула коллоидной частицы в том случае, когда рассматривается коллоидный раствор, или полимерный ион в случае раствора высокомолекулярного электролита; буква z указывает величину заряда гранулы или полимерного иона. Заряд гранулы или полимерного иона компенсируется в данном случае ионами натрия в количестве z . Буквы c_1 и c_2 показывают начальные молярные концентрации ионов.

Согласно терминологии, введённой Н.П. Песковым, будем называть частицы R^{z-}, как непроходящие через мембрану, недиализуемыми ионами в отличие от ионов Na^{+} и CI^{-}, проходящих через мембрану и называемых, поэтому диализуемыми ионами. В нашем сосуде диализуемые ионы Na^{+} и CI^{-} будут свободно переходить из правой половины сосуда в левую, и наоборот. Частицы R^{z-} будут всё время оставаться в левой половине сосуда. Перемещение диализуемых ионов закончится динамическим равновесием: число ионов, переходящих через мембрану в единицу времени в одну и в другую сторону, будет одинаково.

Обозначим через x часть начальной концентрации ионов Na^+ и CI^-, перешедших из правой половины в левую. Тогда состояние системы в равновесии представится схемой

R^{z-}	Na^+	CI^-	Na^+	CI^-
c_1	$zc_1 + x$	x	$c_2 - x$	$c_2 - x$

Доннан установил, что для системы, находящейся в состоянии мембранного равновесия, справедливо соотношение

$$(zc_1 + x)x = (c_2 - x)^2. \qquad (109)$$

Это значит, что *произведения концентраций* диализуемых ионов, находящихся по одну и по другую стороны мембраны, равны.

Для иллюстрации возьмём вместо букв числа, приняв условно $zc_1 = 32$, $x = 4$, $c_2 = 16$. Тогда

$$(32+4)4 = (16-4)^2,$$
$$32 \cdot 4 = 12^2 = 144.$$

Произведение концентраций ионов натрия и ионов хлора в левой половине сосуда равно 144; этому же числу равно произведение концентрации ионов Na^+ и CI^- и в правой половине. Из данного примера видно, что хлористый натрий, введенный в правую половину сосуда, распределился не поровну между обеими половинами: из каждых 16 молекул NaCI в левой половине находится только 4, а в правой 12. Подсчитав общее число ионов Na^+ и CI^- в одной и в другой половине сосуда увидим, что оно не одинаково: в левой половине сумма ионов Na^+ и CI^- равна 40, а в правой – только 24.

Таким образом, мембранное равновесие характеризуется следующими особенностями: 1) электролит распределяется обычно неравномерно по обе стороны мембраны, причём концентрация электролита меньше там, где находятся недиализуемые ионы; 2) общее число диализуемых ионов больше там, где находятся недиализуемые ионы.

Количество электролита, переходящее из правой половины сосуда в левую, зависит от соотношения концентраций c_1 и c_2, что видно из следующих математических преобразований:

$$(zc_1 + x)x = (c_2 - x)^2;$$

$$zc_1 \cdot x + x^2 = c_2^2 - 2c_2x + x^2; \quad zc_1 x + 2c_2x = c_2^2; \qquad (110)$$

$$x = \frac{\tilde{n}_2^2}{zc_1 + 2c_2}; \quad \frac{x}{c_2} = \frac{c_2}{zc_1 + 2c_2}.$$

Дробь $\frac{x}{c_2}$ показывает, какая часть электролита переходит из 2-го отделения в 1-е. Если c_2 значительно меньше c_1, то отношение $\frac{\tilde{n}_2}{zc_1 + 2c_2}$ приближается к нулю; следовательно, $\frac{x}{c_2}$ также приближается к нулю, т. е. электролит почти не переходит из 2-го отделения в 1-е. В обратном случае, когда c_2 значительно больше c_1, отношение $\frac{\tilde{n}_2}{zc_1 + 2c_2}$ приближается к ½, т. е. электролит распределяется почти поровну в обоих отделениях.

Физическую сущность мембранного равновесия можно представить следующим образом. Многозарядные ионы R^{z-} притягивают противоположно заряженные ионы Na^+ и отталкивают заряженные ионы Cl^-. Так как плотность заряда коллоидных частиц и полимерных ионов довольно велика, действующие здесь силы притяжения и отталкивания значительны. Отсюда вытекают два следствия. Во-первых, активность ионов Na^+, компенсирующих заряд ионов R^{z-}, заметно ослаблена и поэтому требуется повышенная концентрация этих ионов в левой половине сосуда для того, чтобы было равновесие. Во-вторых, ионы Cl^-, выталкиваемые из левой половины сосуда, оказываются здесь в меньшем количестве по сравнению с правой половиной сосуда. Вытесняемые в правую половину сосуда ионы Cl^- увлекают за собой эквивалентное число ионов Na^+, поскольку раствор в любом случае должен оставаться электронейтральным. Это приводит к тому, что концентрация низкомолекулярного

электролита обычно больше там, где нет коллоидных или полимерных ионов. Только в том случае, когда концентрация ионов электролита значительно превышает концентрацию коллоидных или полимерных ионов, электролит распределяется равномерно по обе стороны мембраны; заряд многовалентных ионов экранирован малыми ионами, поэтому влияние многовалентных ионов выражено здесь в весьма слабой степени и не может вызвать неравенства концентраций электролита.

Рассмотрим осмотическое давление раствора высокомолекулярного электролита или коллоидного раствора, заполняющего ячейку осмометра и отделенного мембраной от раствора низкомолекулярного электролита. Осмотическое давление внутри ячейки осмометра выражается уравнением

$$\pi = RTc_1 + RT(zc_1 + x) + RTx - 2RT(c_2 - x), \qquad (111)$$

где член RTc_1 соответствует осмотическому давлению высокополимерных или коллоидных ионов, член $RT(zc_1+x)$ – осмотическому давлению ионов Na^+, член RTx – осмотическому давлению ионов Cl^- внутри ячейки и член $2RT(c_2-x)$ – осмотическому давлению ионов Na^+ и Cl^- в наружной жидкости.

Заменив в уравнении (111) x его значением из уравнения (110) и произведя соответствующие преобразования, получим

$$\pi = \frac{RTc_1[(z+1)zc_1+2c_2]}{zc_1 + 2c_2} . \qquad (112)$$

Рассмотрим, какой вид примет уравнение (112) в том случае, когда концентрация низкомолекулярного электролита значительно больше концентрации коллоидных частиц или полимерных ионов. В этом случае величиной $(z+1)zc_1$, стоящей в числителе, и величиной zc_1, стоящей в знаменателе, можно пренебречь. Тогда уравнение (112) приобретает простой вид

$$\pi = RTc_1 . \qquad (113)$$

Из уравнения видно, что осмотическое давление в данном случае определяется одной только концентрацией коллоидных или полимерных ионов. К этому выводу можно прийти и логическим путём, если учесть то, что при условии $c_2 > c_1$ низкомолекулярный электролит распределяется поровну между обеими частями систе-

мы и производимое им с одной и с другой стороны мембраны осмотическое давление уравновешивается. Что касается противоионов, то они в данном случае сильно прижаты к крупным ионам и их вклад в осмотическое давление очень мал.

В том случае когда $c_1 > c_2$, величиной $2c_2$, стоящей в числителе и в знаменателе уравнения (112), можно пренебречь, zc_1 сокращается, и уравнение (112) приобретает вид

$$\pi = RTc_1(z+1) = RTc_1z + RTc_1. \qquad (114)$$

Видно, что осмотическое давление в данной системе определяется концентрацией c_1z противоионов и концентрацией c_1 коллоидных или полимерных ионов.

Вопросы и задачи к главе 9

1 Привести примеры природных неорганических и органических высокополимеров.

2 Каковы особые свойства веществ, состоящих из линейных макромолекул?

3 Чем обусловлена эластичность веществ? Как она зависит от температуры?

4 От чего зависит механическая прочность полимерных материалов?

5 Какую роль играют макромолекулы в мире живых организмов и в технике?

6 По каким признакам растворы высокополимеров относят к истинным растворам?

7 В чём проявляется сходство растворов высокомолекулярных соединений с коллоидными растворами? В чём различие?

8 В каких средах высокополимеры образуют коллоидные растворы?

9 В чём отличие вязкости растворов высокополимеров от вязкости растворов низкомолекулярных соединений?

10 Какие соединения относятся к высокомолекулярным электролитам?

11 Что такое амфолиты? Привести примеры.

12 Что такое изоэлектрическое состояние и изоэлектрическая точка?

13 Чем объясняется то, что у одних белков изоэлектрическая точка меньше 7, а у других больше 7?

14 Объяснить сущность буферного действия белков.

15 Как влияет реакция среды на вязкость и на осмотическое давление растворов полиэлектролитов?

16 Что такое высаливание? В чём его сущность?

17 Чем обусловлены различия в высаливающем действии различных электролитов?

18 Что такое коацервация? Какие различаются виды коацервации? Какова сущность коацервации?

19 В чём заключается мембранное равновесие? Какое установлено количественное соотношение для этого равновесия?

20 Какова физическая сущность мембранного равновесия?

21 Желатин с изоэлектрической точкой 4,7 помещён в раствор, в котором $c_{н+}$ в 1000 раз больше, чем в воде. Как заряжен желатин в растворе?

22 Альбумин яйца, изоэлектрическая точка которого 4,8, помещён в раствор, в котором $c_{он-}$ в 10 раз меньше, чем в воде. Как заряжен альдумин в растворе?

10. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В КОЛЛОИДНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

10.1. Значение процессов структурообразования

Дисперсные системы, стабилизированные в такой степени, что исключается возможность сцепления частиц дисперсной фазы при их сближении, можно рассматривать как системы, лишённые структуры. К таким бесструктурным системам относятся, в частности, устойчивые гидрозоли, стабилизированные суспензии, и другие частицы стабилизированной суспензии, осевшие под действием силы тяжести, хотя и сближены между собой, но не связанны между собой какими-либо силами; такая система в присутствии жидкости является бесструктурной.

При понижении устойчивости системы, сближающиеся частицы могут сближаться между собой. Сцепление, происходящее в отдельных точках поверхности частиц, создаёт более или менее рыхлую структуру. В такой системе, как суспензия, наличие или отсутствие структуры может быть установлено по объему осадка, образующегося в результате свободного оседания частиц под действием силы тяжести (указанный процесс оседания называется седиментацией). Если взять две суспензии одинакового состава, но одна из них стабилизирована, а в другой стабилизация отсутствует, то в стабилизированной суспензии объём осадка будет меньше, чем в нестабильной. В первом случае частицы, не связанные друг с другом, укладываются более плотно. Во втором случае образовавшиеся между частицами связи препятствуют более плотной упаковке даже при наличии промежутков в тех местах, где частицы не имеют непосредственного контакта.

Структурообразование играет важную роль в почвах. Такое физиологически важное вещество, как протоплазма, обладает определённой структурой. Различные воздействия изменяют структуру протоплазмы, а вместе с тем и ее свойства. Понятно, как важно изучить влияние различных факторов на структуру и свой-

ства протоплазмы. Имеющиеся данные позволяют считать, что структура мускульной ткани изменяется при работе мускулов.

Проводимые широкие исследования структурообразования в коллоидных системах привели к установлению возможности управлять процессами структурообразования и изменять в нужную сторону свойства образующихся структур. Эти работы получили практические приложения в различных отраслях народного хозяйства – в области вяжущих материалов (главным образом цемента), позволяющие улучшать свойства бетона, в частности повышать его прочность.

10.2. Образование структур в дисперсных системах

Образование структур в коллоидных системах и в растворах высокомолекулярных соединений – результат сплетения частиц под влиянием действующих между ними сил. Образование структуры и свойства структурированных систем зависят от состояния и свойств поверхности частиц дисперсной фазы. Важную роль играет неоднородность поверхности, т. е. наличие на этой поверхности участков с различными свойствами, в частности с различной степенью активности по отношению к дисперсной среде. Неоднородность поверхности частиц обусловлена в одних случаях их анизодиаметрической формой, в других – наличием в составе частиц групп с разными свойствами (например, полярных и неполярных групп).

Представим себе жидкую коллоидную систему, содержащую частицы кристаллического строения в форме тонких пластинок или чешуек. Система устойчива при условии, когда все участки поверхности частиц защищены от сцепления двойными электрическими слоями и возникающими при их перекрытии силами отталкивания или сольватной (в частности гидратной) оболочкой. Если полностью снять указанные факторы устойчивости, частицы слипаются, образуются компактные агрегаты, отделяющиеся от дисперсной среды и оседающие на дно сосуда. Осадок называют *коагелем* или *коагулянтом.* При неполном снятии факторов устойчивости, что происходит легче всего на

выступающих участках поверхности – углах и ребрах, частицы слипаются по незащищённым местам; образуется пространственная сетка, ячейки которой заполнены жидкой средой.

При достаточной концентрации частиц дисперсной фазы развитие рыхлой структуры, идущее в трёх направлениях, распространяется на весь объём данной системы. В этом случае все твёрдые частицы дисперсной фазы связаны в один сплошной каркас, обладающий известной прочностью. Замечательно при этом то, что дисперсная фаза не отделяется от дисперсной среды. Жидкость остаётся в ячейках каркаса, причем только очень небольшая часть её связана с поверхностью частиц молекулярными силами; основная масса жидкости удерживается в ячейках механически. Указанный процесс, сопровождающийся переходом системы из жидкого состояния в твёрдообразное, и называется гелеобразованием, а его продукт – лиогелем, или, в случае водных систем – гидрогелем.

Образование сплошной, т. е. охватывающей весь объём системы, структур и возможно только при определённой для каждой системы концентрации частиц дисперсной фазы, достаточной для построения цельного каркаса. Если концентрация частиц недостаточна, образование сплошной структуры невозможно. Так золь $Fe(OH)_3$ в условиях комнатной температуры превращается в гель от добавления к нему определённого количества электролита, если содержание Fe_2O_3 в растворе не менее 1%. Золь V_2O_5 переходит в гель при 0,05 % V_2O_5.

Минимальная концентрация, при которой возможно образование сплошного каркаса, зависит, прежде всего, от степени дисперсности системы и от формы частиц. Очевидно, минимальное количество вещества, необходимое для построения каркаса в данном объёме, потребуется в том случае, когда частицы имеют форму тонких палочек или нитей (рис. 51, *б*). При листообразной форме частиц вещества потребуется для той же цели больше (рис. 51, *а*), а при изодиаметрической форме частиц (шар или куб) – ещё больше (рис. 51, *в*). Частички золя V_2O_5 имеют иглообразную форму, поэтому образовавшийся из неё гель может содержать всего 0,05 % твердых частиц и 99,95 % воды. Золь $Fe(OH)_3$ содержит

частицы листообразной формы, поэтому на построение каркаса требуется не менее 1 % твердых частиц.

Растворы природных высокомолекулярных соединений, к которым относятся белки, крахмал, клетчатка, каучук и др., обычно содержат частицы, длина которых намного превышает их размеры в двух направлениях. Такая форма частиц, естественно, способствует образованию рыхлой структуры.

Неоднородность поверхности частиц высокомолекулярных соединений определяется главным образом их химическим составом. Молекулы белков, например, содержат как неполярные углеводородные радикалы, так и полярные гидрофильные группы (-COOH, $-NH_2$ и др.), что обуславливает гидрофильность белков.

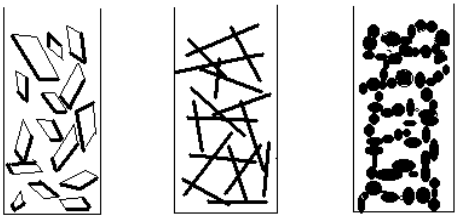


Рис. 51. Пространственные структуры, образованные частицами различной формы

В растворах с относительно небольшой концентрацией может произойти сцепление сближающихся молекул в наименее защищённых местах. Однако число контактов между молекулами в условиях достаточного разбавления раствора невелико. Тепловое движение молекул разрывает образующиеся между ними немногочисленные связи, и система остаётся бесструктурной.

Понижение температуры, ослабляя интенсивность теплового движения молекул, благоприятствует образованию связей между ними. При определённой для каждой системы температуре частицы сцепляются друг с другом в отдельных точках, образуя рыхлый каркас. При достаточной концентрации растворённого

вещества структурообразование распространяется на всю систему, в результате она теряет текучесть, сохраняя однородность.

Самопроизвольный изотермический процесс превращения раствора высокомолекулярного соединения в структурированную систему называется *застудневанием (или высаливанием),* а образовавшаяся система – *студнем*. В растворе, не застывающем при данной температуре в силу недостаточной концентрации, можно вызвать застудневание, увеличив его концентрацию. Вызванное увеличением концентрации сближение частиц увеличивает количество контактов между ними, что вызывает застудневание раствора.

Факторы, понижающие устойчивость системы, ускоряют застудневание. Например, из растворов желатина с одинаковой концентрацией и одинаковой температурой быстрее застудневает раствор, находящийся в изоэлектрическом состоянии (pH 4,7). Электронейтральность молекул белка благоприятствует установлению связей между ними; по обе стороны от ИЭТ молекулы белка несут одноимённый электрический заряд, препятствующий агрегации. Большая концентрация кислоты или щёлочи понижает заряд белка, вызывая снова усиление застудневания. Кривая зависимости застудневания от pH среды имеет такой же седлообразный вид, какой был отмечен ранее для таких свойств растворов, как вязкость и осмотическое давление.

Что касается действия электролитов на застудневание, то здесь, как и при высаливании, сказывается главным образом влияние анионов. Это влияние проще всего можно видеть, измеряя время, которое проходит от момента добавления электролита до момента застуднивания. Указанное время может быть или меньше того, в течении которого застудневает чистый раствор, не содержащий электролитов, или больше. Иными словами, одни анионы ускоряют застудневание, другие замедляют его. В следующем ряду анионы расположены в порядке ослабления их действия на скорость застудневания

$SO_4^{-2} > C_4H_4O_6^{-2} > CH_3COO^- > Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^- > CNS^-$.

Ионы, стоящие в начале ряда, ускоряют застудневание, а стоящие в конце, замедляют его. Это тот же лиотропный ряд, кото-

рый рассматривается при изучении высаливающего действия анионов. Сохранение одной и той же последовательности в расположении ионов их действии на высаливание и на застудневание говорит о том, что действие анионов в обоих случаях одинаково и сводится к уменьшению растворимости высокополимера.

Студни белковых веществ играют важную роль в организмах живых существ. Многие ткани организмов представляют собой студни с большим или меньшим содержанием воды. Студнями являются кожа, волосы, мускульная ткань, мозговая ткань, ногти, протоплазма и др. Широкое применение находят студни в пищевой промышленности и в производстве товаров народного потребления – хлеба, творога, киселя, кефира и др. Структуру студней имеют различные волокна, искусственная кожа, плёночные материалы, резиновые изделия, клей.

10.3. Тиксотропия

Обратимое изотермическое превращение структурированной системы в бесструктурную систему получило название *тиксотропии*. Применительно к коллоидным системам тиксотропия рассматривается как изотермическое обратимое превращение геля в золь

$$Гель == золь\ (t^0 = const).$$

Явление тиксотропии широко распространено. Тиксотропно обратимые структуры образуются не только в коллоидных системах, но и в высокодисперсных суспензиях. Тиксотропные свойства проявляются в суспензиях глин (главным образом бентонитовых и каолиновых), а также в почвах.

Свойство некоторых грунтов размягчаться под влиянием механического воздействия обусловлено их тиксотропностью. Такие грунты называются плывунами. Плывуны сильно затрудняют строительные и горные работы; разжижаясь под действием гидростатического и гидродинамического давления грунтовой воды, они заполняют выработанное пространство.

Тиксотропные свойства суспензий глин (так называемых глинистых растворов) широко используются при бурении сква-

жин. Размешивание таких суспензий при накачивании в скважины делает их текучими. Попадая на стенки скважин, суспензия затвердивает, т. е. превращается в структурированную систему; происходит глинизация скважин, глинистые растворы выполняют ещё одну полезную функцию. При временной остановке бурения глинистый раствор затвердевает и удерживает во взвешенном состоянии частицы выбуренных пород. Применение воды вместо глинистого раствора вызвало бы оседание частиц и захватывание бура.

Тиксотропные свойства приписывают таким сложным физиологическим структурам, как протоплазма и мускульная ткань.

Способность дисперсных систем к тиксотропным превращениям, а также скорость этих превращений находятся в зависимости от ряда факторов. Существенным условием, определяющим возможность тиксотропных превращений в системе, является определённая степень гидрации частиц. Системы с малой степенью гидрации частиц нетиксотропны. На поверхности частиц в таких системах имеется большое количество мест с тонкими прослойками жидкости. Сцепление частиц происходит по всем этим местам, в результате образуется достаточно прочная структура, не разрушающаяся под влиянием механического воздействия. С другой стороны, высокая степень гидрации частиц понижает тиксотропные свойства системы. В этом случае поверхность частиц содержит небольшое число таких участков, где малая толщина водной прослойки делает возможным сцепление частиц. Прочность образующихся в таких системах структур мала, а время восстановления разрушенной структуры велико.

Степень гидрации частиц, влияющая на тиксотропные свойства дисперсных систем, изменяется в зависимости от концентрации и природы присутствующих в системе электролитов, а также неэлектролитов, обладающих дегидратирующими свойствами (спирт и др.). Установлено, что суспензии бентонитовых и каолиновых глин могут быть тиксотропными и нетиксотропными. Так, суспензии, частицы которых содержат в диффузном слое катионы щелочных металлов в определённой концентра-

ции, тиксотропны. Введение в диффузный слой двухвалентных катионов делает суспензии глин нетиксотропными.

Повышение температуры, увеличивая интенсивность броуновского движения частиц, ускоряет процесс образования структуры и сокращает время её восстановления.

10.4. Коагуляционно-тиксотропные структуры

Рациональная классификация структур, возникающих в разнообразных дисперсных системах, дана П.А. Ребиндером. Эта классификация основана на различном характере связей между частицами, участвующими в образовании структурированной системы. При наличии между сближёнными частицами тончайшей прослойки жидкости они сцепляются под действием сил молекулярного притяжения. Интенсивность сил молекулярного взаимодействия между частицами, разделёнными прослойками жидкости, относительно невелика; они тем меньше, чем толще слой жидкости.

Слабые молекулярные связи между частицами можно разорвать механическим воздействием на структурированную систему (перемешивание, взбалтывание и т. д.). Разрыв связей между частицами разрушает структуру: утратившие взаимную связь частицы переходят в состояние теплового (броуновского) движения.

Важно то, что после прекращения механического воздействия разрушенная структура через определённое время восстанавливается. Находясь в состоянии броуновского движения, частицы многократно сталкиваются между собой. В процессе столкновений они ударяются друг о друга такими местами, где толщина сольватной оболочки невелика и где силы притяжения достаточны для того, чтобы преодолеть кинетическую энергию движущихся частиц и вызвать их сцепление. Таким образом, возникает и постепенно развивается структура. Через определённое время, зависящее от свойств системы и температуры, разрушенная механическим воздействием структура восстанавливается полностью.

Таким образом, структура, возникающая в результате действия слабых сил молекулярного притяжения между частицами, разделёнными тонкими прослойками жидкости, обратима. Механическое разрушение структуры, как и последующее её восстановление, происходит при постоянной температуре.

Обратимо разрушающиеся структуры, образовавшиеся под действием молекулярных сил притяжения между частицами дисперсной фазы, называются, по предложению П.А. Ребиндера, *коагуляционно-тиксотропными* (иначе тиксотропно-обратимыми).

Одно из характерных механических свойств коагуляционно-тиксотропных структур – пластичность. Пластичные тела необратимо изменяют под действием внешних сил свои размеры и форму, не разрушаясь. После снятия внешнего напряжения форма тела и его размеры самопроизвольно не восстанавливаются. При малой скорости деформации пластичные тела текут без заметного разрушения структуры; разорванные в процессе деформации связи восстанавливаются в новых точках. При большой скорости сдвига связи не успевают восстанавливаться, и структура разрушается.

Пример пластичного тела – глина. Тиксотропные глины обладают сильно выраженной пластичностью. Пластичность глин имеет важное значение в производстве из них различных изделий.

10.5. Конденсационно-кристализационные структуры

В отличие от связей, обусловленных молекулярными силами и приводящих к образованию обратимых тиксотропных структур, контакты между сталкивающимися частицами могут быть причиной установления химической связи. В месте контакта атомы, принадлежащие ранее отдельным молекулам, связываются химической валентной связью, что соответствует образованию новой более сложной молекулы. Указанный процесс роста молекул может вызвать в своём развитии образование сплошной структуры, охватывающей всю систему.

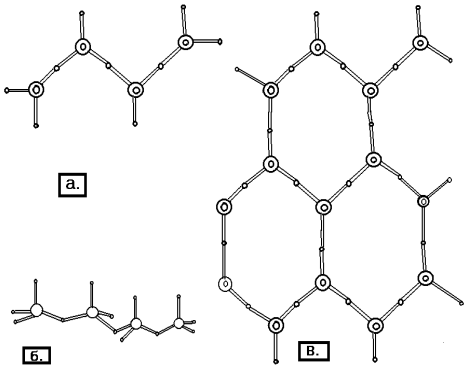


Рис. 52. Схема образования структуры студня кремниевой кислоты (внизу слева – в перспективе, остальные – в плане)

Каркас в такой структуре можно рассматривать как одну громадную молекулу, поскольку все связи здесь химические. Заключённая в ячейках каркаса жидкость связана в основной своей массе механически.

Структуры с химическими связями между частицами называются, по классификации П.А. Ребиндера, конденсационно-кристаллизационными.

Примером системы, образовавшейся в результате развития конденсационно-кристаллизационной структуры, может служить студень кремниевой кислоты. Образование структуры этого студня происходит по следующей схеме. Два аниона SiO_3^{2-} соединяются между собой так, что один из атомов кислорода связывает оба атома кремния (рис. 52, *а*). Путём присоединения новых анионов образуется цепь, длина которой постепенно увеличивается (рис. 52, *б*). Между цепями устанавливаются поперечные связи (кислородные мостики), которые развиваются во всех направлениях; в конечном итоге образуется пространственная решётка (рис. 52, *в*).

Разрушённая конденсационно-кристаллизационная структура не восстанавливается, т. е. она является структурой необратимо разрушающейся, в отличие от тиксотропной структуры, которая после разрушения восстанавливается вновь.

В отличие от тиксотропных структур, обладающих свойством пластичности, конденсационно-кристаллизационные структуры не пластичны и не эластичны; им присущи упруго-хрупкие свойства. Наличие химической связи является причиной повышенной механической прочности конденсационно-кристаллизационных структур по сравнению с коагуляционными структурами.

Высушенные гели и студни называют ксерогелями (греч. *ксерос* – сухой). Ксерогели с жёстким и хрупким каркасом, погружаясь в жидкость, которая была удалена из них при высушивании, поглощают её своими порами, однако не набухают и не растворяются. Такими свойствами обладает силикагель, часто применяющийся для сушения воздуха и других газов, а также алюмогель, гели двуокиси титана TiO_2 и другие ксерогели, полученные высушиванием студней высокомолекулярных соединений, способны набухать в соответствующих жидкостях и растворяться в них. Это плитки столярного клея, сухой желатин, целлюлозные волокна, каучук и др.

10.6. Синерезис

Многим структурированным системам свойственно самопроизвольное сжатие структурной сетки, сопровождающееся выделением некоторой части жидкости. Этот процесс называется синерезисом. В процессе синерезиса число связей между элементами структурной сетки увеличивается, сами элементы сближаются, а ячейки между ними уменьшаются. В результате упрочняется структура, повышается её жёсткость и уменьшается объём (рис. 53).

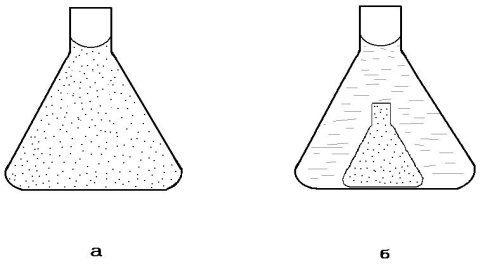


Рис. 53. Синерезис:
а – система до синерезиса;
б – система после синерезиса

Тиксотропные структуры после синерезиса обычно теряют свойства обратимости – превращаются в структуры нетиксотропные.

Факторы, уменьшающие гидротацию частиц (добавление электролита или спирта) и увеличивающие интенсивность броуновского движения (повышение температуры), содействует установлению связей между частицами, и поэтому ускоряют синерезис.

Синерезис – довольно распространённое явление. Так, черствение хлеба – результат выделения из студня, каковым является хлеб, части воды, структура студня становится более прочной и более жесткой. Черствение хлеба нельзя рассматривать как уменьшение количества воды в результате высыхания; это подтверждается тем, что хлеб черствеет и в атмосфере, насыщенной водяным паром. Крахмальный клейстер при стоянии выделяет воду, объем его уменьшается, клеящая способность снижается.

10.7. Набухание

Некоторые тела с рыхлой структурой впитывают определенные жидкости, увеличиваясь в объеме. Поглощение жидкости телом, сопровождающееся увеличением объема, называется *набуханием*. Набухание свойственно главным образом телам, состоящим из высокомолекулярных органических соединений (белки, крахмал, клетчатка, каучук и др.). Для неорганических веществ набухание нехарактерно. Из минералов, в которых набухание выражено в заметной степени, можно назвать глинный минерал минтмориллонит.

Набухание тканей растительных и животных организмов имеет важное физиологическое значение. Семена растений, попадая в сырую землю, набухают и после этого прорастают. Набухают и ткани животных организмов, причем количество поглощаемой ими воды зависит от возраста: чем моложе организм, тем сильнее выражено набухание. Способностью к набуханию обладают и почвы; всем известны увеличение объёма почвы при увлажнении и уменьшение его при высушивании, вызывающее трещины.

Набухание, одно из характерных свойств студней, играет важную роль во многих природных явлениях, а так же в технологических процессах, связанных с применением студнеобразных веществ. Большинство высокомолекулярных соединений в растительных и животных организмах являются студнями, например клетчатка, крахмал, белки. Набухание тканей растительных и животных организмов связано с наличием в их составе указанных высокомолекулярных соединений. Почвенные коллоиды, находящиеся в состоянии гелей, обусловливают набухание почв. Процессы набухания играют важную роль в хлебопечении, кожевенном производстве, производстве изделий из глины и т. д.

Набухание рассматривается в настоящее время как процесс, аналогичный смешению двух жидкостей. При смешивании двух жидкостей происходит взаимное проникновение молекул одной жидкости в другую, которое заканчивается образованием однородной системы, называемой раствором. При соприкосновении высокополимера с жидкостью появляется, с одной стороны, тенденция к проникновению молекул жидкости в полимер, с другой стороны, – тенденция молекул высокополимера к проникновению в жидкость. Молекулы низкомолекулярной жидкости, размеры которой в несколько тысяч раз меньше длины макромолекул, проникают в высокополимер несравненно быстрее, чем макромолекулы проникают в низкомолекулярную жидкость. Таким образом, набухание рассматривается как односторонний процесс, представляющий собой первую стадию растворения высокополимера.

Увеличение объёма высокомолекулярных соединений в процессе набухания связанно с особенностями их структуры. Составляющие каркас тела цепеобразные молекулы высокополимеров связаны друг с другом так, что между незакреплёнными участками цепей имеются свободные ячейки. Проникающая внутрь высокополимера жидкость сначала заполняет эти ячейки, а затем начинает раздвигать участки цепей, удаляя их друг от друга, и ослабляя связь между ними. После того как молекулы будут удалены одна от другой по всей их длине, начинается растворение высокополимера, т. е. проникновение его молекул в жидкость.

Описанный процесс набухания, заканчивающийся самопроизвольным растворением при неизменных температурных условиях, носит название *неограниченного набухания.* В качестве примеров неограниченного набухания можно привести набухание альбумина в воде и набухание каучука в бензоле или в бензине. Бывает и *ограниченное набухание*. В этом случае оно не сопровождается самопроизвольным растворением. Процесс сводится к тому, что высокополимер поглощает определённое количество жидкости, но не растворяется в ней. К ограниченно набухающим в воде веществам относятся желатин, клетчатка и др. Во многих случаях ограниченно набухающие студни растворяются при повышении температуры. Таким свойством обладает, в частности, желатин.

Хотя объём тела при набухании увеличивается, однако объём набухшего тела меньше суммы объёмов этого же тела до набухания и поглощенной им жидкости. Это уменьшение общего объёма системы при набухании, называемое *концентрацией*, объясняется тем, что часть поглощенной набухшим телом жидкости связанна с его молекулами и находится в более уплотненном состоянии, чем свободная жидкость.

Поглощение высушенным студнем первых порций жидкости, в которой он набухает, сопровождается выделением тепла. Количество теплоты, выделяющейся при набухании 1 г сухого вещества, называется *теплотой набухания*. Теплота набухания характеризует интенсивность взаимодействия макромолекул высокополимера с молекулами данной жидкости. Для веществ, набухающих в воде, теплота набухания является мерой их гидрофильности, т. е. количественным выражением их способности связывать воду.

Ряд факторов влияет на количество поглощаемой веществом жидкости при набухании. Из этих факторов большое значение, особенно при набухании белков, имеет реакция (pH) среды. Влияют также различные соли. Желатин имеет минимум набухания при pH 4,7. Это связано с тем, что при таком pH желатин находится в изоэлектрическом состоянии, его частицы в указанном состоянии электронейтральны.

При изменении pH, в сторону увеличения как кислотности, так и щелочности заряд частиц желатина повышается, а вместе с этим увеличивается и набухание. При определённой концентрации кислоты или щелочи набухание желатина достигает максимума, после чего дальнейшее увеличение концентрации электролита уменьшает набухание. Зависимость набухания желатина от pH среды выражается графически кривой. Кривая имеет минимум, соответствующий pH 4,7, и по обе стороны от него – два максимума. Причина здесь та же, что и в случае влияния pH на вязкость и осмотическое давление растворов желатина. В ИЭТ молекулы белка свернуты в клубок, интенсивность теплового движения гибких цепей понижена, что уменьшает количество осмотически всасываемой жидкости. Уменьшение набухания в сильнокислой и в сильнощелочной средах связано, с одной стороны, с уменьшением диссоциации ионогенных групп, т. е. уменьшением заряда молекул; с другой стороны, – с уменьшением растворимости белков в результате высаливающего действия электролитов. Оба эти фактора вызывают свертывание молекул в белки и падение набухания.

Соли заметно влияют на набухание высокополимера в воде. Как и в рассмотренных ранее явлениях высаливания, здесь выступает на первый план роль анионов. По действию на набухание анионы располагают в известный уже нам лиотропный ряд, написанный в обратном порядке

$$CNS^- > I^- > Br^- > NO_3^- > Cl^- > CH_3COO^- > C_4H_4O_6^{2-} > SO_4^{2-}.$$

Анионы впереди хлора усиливают набухание по сравнению с тем, что наблюдаются в чистой воде. Анионы за хлором уменьшают степень набухания. Неодинаковое действие анионов этого ряда обусловлено, как и в других подобных случаях, различной степенью их гидратации.

10.8. Диффузия и реакция в студнях

Одна из особенностей студня та, что вещество, образующее сетку студня, может составлять незначительную часть его массы; в водных студнях содержание воды доходит до 99 % и бо-

лее. При такой структуре студней диффузия в них происходит почти с такой же скоростью, как и в чистой воде. Диффузия в студнях бывает тогда, когда студень соприкасается с каким-либо раствором. Скорость диффузии в студнях находится в обратной зависимости от размеров диффундирующих частиц; ионы и небольшие молекулы диффундируют гораздо быстрее, чем крупные коллоидные частицы. Диффузия в студнях отличается от диффузии в жидкостях тем, что здесь нет перемешивания и не образуются конвекционные токи, почти всегда возникающие в жидких растворах.

В студнях, как и в растворах, могут протекать разнообразные химические реакции. Отсутствие перемешивания и конвекционных токов придаёт своеобразный характер реакциям в студнях: в соседних участках студня могут идти независимо одна от другой различные реакции. Вполне вероятно, что это – одна из причин своеобразия химических процессов в живых организмах, состоящих в основном из студней.

Если один из продуктов реакции, происходящей в студне, твердое нерастворимое вещество, то часто наблюдается интересное явление, замеченное впервые Лизегангом и получившее название *периодических*, или, иначе, *ритмических реакций*. В качестве иллюстрации описываемого явления рассмотрим следующий пример. Растворим желатин в теплом растворе дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и переведём, охладив, раствор в студень. На студень нальём сверху раствор азотнокислого серебра, которое диффундирует в студень и вступает в реакцию с $K_2Cr_2O_7$, образуя нерастворимый дихромат серебра $Ag_2Cr_2O_7$ красного цвета. Интересно здесь то, что осадок $Ag_2Cr_2O_7$ не сплошной, а располагается в виде отдельных слоёв, если реакция протекает в пробирке (рис. 54, *б*) или в виде колец, если реакция происходит на плоской поверхности (рис. 54, *а*). Это так называемые слои и кольца Лизенганга.

Слоистое строение ряда минералов, например агата, а также камней, образующихся при некоторых заболеваниях в почках, печени и других органах, очень напоминает описанные выше искусственные кольца. Естественно предположить, что слои-

стое строение во всех подобных случаях есть результат ритмических реакций в студнях. Сущность процесса образования ритмических осадков ещё не вполне выяснена.

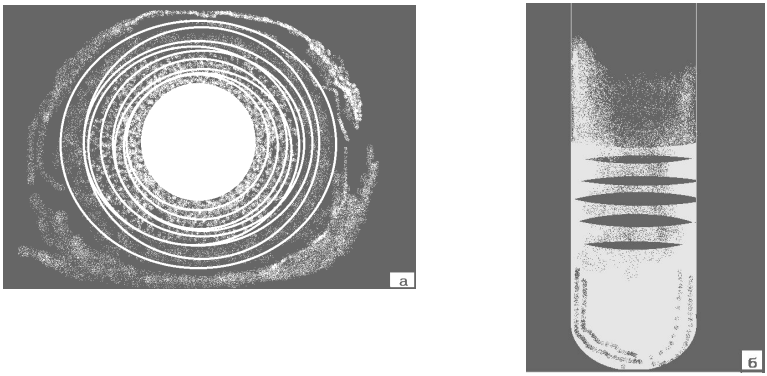


Рис. 54. Периодические реакции в студнях

Вопросы к главе 10

1 Указать значение структурообразования в коллоидных и высокомолекулярных системах.

2 В чём различие между коагелем и лиогелем?

3 Как влияют концентрация и форма частиц дисперсной фазы на образование геля?

4 Как влияет температура на процесс структурообразования?

5 Что такое застудневание?

6 Как влияет реакция среды на застудневание белковых растворов?

7 В чём сущность влияния электролитов на застудневание?

8 Что такое тиксотропия?

9 Описать свойства коагуляционно-тиксотропных структур.

10 Что такое пластичность?

11 Указать факторы, влияющие на тиксотропные свойства дисперсных систем.

12 Какие структуры называют конденсационно-кристаллизационными? Чем они отличаются от тиксотропных структур?

13 Что такое ксерогели? Привести примеры.

14 Что такое синерезис? Привести примеры.

15 Что такое набухание? Каково его значение?

16 Указать виды набухания.

17 В чём сущность контракции при набухании?

18 В чём проявляется влияние pH среды и электролитов на набухание?

19 Указать особенности химических реакций в студнях.

11 ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ

Метод хроматографического адсорбционного анализа был предложен русским ученым М.С. Цветом в 1903 г. Метод основан на способности растворенных веществ по-разному адсорбироваться на различных адсорбентах. Сущность хроматографического анализа заключается в том, что раствор смеси веществ фильтруется через колонку, наполненную зерненым адсорбентом, и компоненты смеси располагаются отдельными слоями в зависимости от их адсорбируемости.

В своей работе М.С. Цвет писал: «Подобно световым лучам в спектре, различные компоненты сложного пигмента закономерно располагаются друг за другом в столбе адсорбента и становятся доступными качественному и количественному определению. Такой расцвеченный препарат я назвал хроматограммой, а соответствующий метод анализа – хроматографическим методом. На рис. 55 представлена полученная М.С. Цветом хроматограмма хлорофилла (адсорбент – оксид алюминия). Для экстракции хлорофилла применялись петролейный эфир, бензол, сероуглерод. Адсорбентами служили – углекислый кальций, сахар, инсулин. Хроматограмма промывалась бензолом. После нескольких циклов промывания растворителем в колонке обнаруживаются расположенные одна над другой резко очерченные (по-разному окрашенные) зоны. Очевидно, что верхняя зона будет занята компонентом, обладающим наибольшей адсорбционной способностью; последующие зоны располагаются сверху вниз в порядке уменьшения адсорбционной способности. Разрезая колонку по зонам, если они окрашены, и затем десорбируя, можно препаративно разделить компоненты.

Метод хроматографического адсорбционного анализа широко применяется для очистки и разделения смесей веществ, выделения их в чистом виде. Особенно важное значение имеет хроматографический анализ для биологических исследований, дает возможность разделять смеси веществ без химического изменения их. В зависимости от механизма адсорбции растворен-

ных веществ хроматографическая адсорбция делится на молекулярную хроматографию и ионно-обменную хроматографию.

Молекулярная хроматография имеет место при разделении неэлектролитов из неводных растворов, а ионно-обменная хроматография основана на процессе обменной адсорбции ионов. Таким образом, наряду с адсорбционной, существуют и другие виды хроматографии: ионообменная, распределительная, осадочная. Основные способы анализа – фронтальный, элюентный и вытеснительный. Эти методы рассматриваются в специальных курсах.

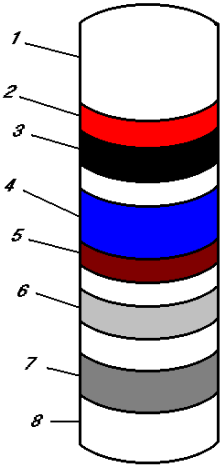


Рис. 55. Хроматограмма хлорофилла по Цвету: *1 – бесцветная зона (коллоидальные спутники хлорофилла); 2 – желтая (ксантофилл β); 3 – желто-зеленая (хлорофиллин β); 4 – зелено-синяя (хлорофиллин α); 5 – желтая (ксантофилл α"); 6 – желтая (ксантофилл α); 7 – желтая (ксантофилл α); 8 – стальная сера (хлорофиллан)*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Хмельницкий Р.А.* Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1988, 400 с.

2. Расчеты и задачи по коллоидной химии. /Под ред. *В.И. Барановой.* –М.: Высш. шк., 1989, 288 с.

3. *Жуков И.И.* Коллоидная химия. Т.1, Суспензоиды. –Л., Изд-во ЛГУ, 1949, 111 с.

4. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. –Л.: Химия, Ленинградское отд., 1984, 368 с.

5. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1989, 462 с.

6. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. –М.: МГУ, 1992, 414 с.

7. *Кузнецов В.В., Усть-Качкинцев В.Ф.* Физическая и коллоидная химия. –М.: Высш. шк., 1976, 277 с.

8. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. –М.: Химия, 1964, 574 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ОТ АВТОРА…….. 3
ВВЕДЕНИЕ…… 5
1. КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА…… 7
1.1. Основные принципы классификации дисперсных систем…… 7
1.2. Классификация по степени дисперсности и межфазовому взаимодействию…….. 7
1.3. Классификация коллоидных систем по агрегатному состоянию…….. 15
1.4. Суспензоиды и молекулярные коллоиды…..……. 17
2. ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ…….. 19
2.1. Дисперсионные методы…… 20
2.2. Методы конденсации…… 25
2.3. Основные методы очистки золей и растворов высокомолекулярных соединений (ВМС)……. 28
2.4. Определение размера коллоидных частиц……. 32
3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ..... 39
3.1. Светорассеяние в дисперсных системах…… 39
3.2. Явление опалесценции и эффект Фарадея-Тиндаля.. 40
4. КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ……. 47
4.1. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем……. 47
4.2. Броуновское движение…… 48
4.3. Диффузия и флуктуация…… 52
Гипсометрическое распределение дисперсных частиц…..…… 54
4.5. Уравнение Лапласа- Перрена……..…… 55
4.6. Осмотическое давление в коллоидных системах… 57
4.7. Мембранное равновесие Доннана…… 61
4.8. Метод седиментации……..… 64
5. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ…… 71

5.1. Поверхностная энергия…….. 71
5.1.1. Влияние природы вещества на поверхностное натяжение раствора и адсорбцию…..……...… 76
5.1.2. Методы определения поверхностного натяжения 83
5.2. Поверхностное натяжение растворов……. 85
5.2.1. Правило Траубе…… 88
Вопросы и задачи…….. 90
6. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ……...… 92
6.1. Адсорбция…….. 94
6.2. Общие признаки адсорбции……...… 98
6.3. Виды адсорбции……. 99
6.4. Адсорбционные силы. Межмолекулярные силы…… 99
6.5. Адсорбция полярных молекул……. 101
6.6. Адсорбция неполярных молекул…….. 103
6.7. Адсорбция и водородная связь…… 104
6.8. Динамика адсорбционного процесса……. 105
6.9. Адсорбция в растворах на границе газ-жидкость….. 111
6.10. Адсорбция на твердой поверхности…..…….. 117
6.11. Уравнение Фрейндлиха……. 123
6.12. Теория полимолекулярной адсорбции……. 127
6.13. Теория БЭТ…… …… 128
6.14. Капиллярная конденсация…… ……. 129
6.15. Адсорбция на границе твердое тело–жидкость…... 130
6.16. Адсорбция электролитов из растворов твердыми адсорбентами……. 134
Вопросы к главе адсорбция……..…. 135
Методика решения типовых задач…… 137
Задачи для контрольного задания…… 147
7. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ…….. 151
7.1. Двойной электрический слой…… 151
7.2. Строение коллоидных частиц …… 156
7.3. Влияние pH на величину ξ-потенциала……..…… 159
7.4. Электрофорез и электроосмос……...…… 160

Вопросы и задачи…… 166
8. МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ…… 168
8.1. Суспензии…… 168
8.2. Эмульсии……..... 171
8.3. Порошки…….. 176
8.4. Аэрозоли……. 178
Вопросы…… 184
9. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ…… 185
9.1. Особые свойства высокополимеров…… 185
9.2. Свойства растворов высокополимеров…… 188
9.3. Вязкость растворов высокополимеров…… 190
9.4. Растворы высокомолекулярных электролитов……... 192
9.5. Влияние электролитов на свойства растворов высокомолекулярных соединений…… 197
9.6. Мембранное равновесие…… 200
Вопросы…… 204
10. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В КОЛЛОИДНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ… …… 206
10.1. Значение процессов структурообразования……. 206
10.2. Образование структур в дисперсных системах… 207
10.3. Тиксотропия…….. 211
10.4. Коагуляционно-тиксотропные структуры…… 213
10.5. Конденсационно-кристаллизационные структуры 214
10.6. Синерезис…… 216
10.7. Набухание…… 217
10.8. Диффузия и реакция в студнях……. 220
Вопросы…… 222
11. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ…… 224
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК…….. 226
СОДЕРЖАНИЕ……. 227
ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ…….. 230

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A – молекулярная площадь
A_o – площадь сечения молекулы
D – степень дисперсности (иногда коэффициент диффузии)
α – линейный размер (диаметр) дисперсной частицы
S – площадь поверхности
$S_{уд}$ – удельная поверхность
S_k – поверхность сферического сегмента
V – объем
σ – поверхностное натяжение раствора
σ_o – поверхностное натяжение чистого растворителя
ℓ – длина
r – радиус
τ – время
m – масса частицы
u – скорость движения частицы
ω – угловая скорость
υ – объем жидкости
f – сила трения (сила гидродинамического сопротивления)
η – вязкость среды
$u_г$ – скорость движения частицы под влиянием гравитационной силы
n – число частиц
d – плотность вещества частицы
d_o – плотность вещества дисперсионной среды
g – ускорение силы тяжести (иногда масса вещества в граммах)
ζ – потенциал
N_A – число Авогадро
R – газовая постоянная
C – концентрация
I – интенсивность рассеянного света
I_o – интенсивность падающего света
λ – длина волны
k – постоянная Больцмана

h – ширина щели (высота воздушного столба)
x – смещение (Δx – среднее смещение)
G – масса вещества
M – молекулярная масса
T – абсолютная температура
ПАВ – поверхностно-активные вещества
ВМС – высокомолекулярные соединения
dC/dx – градиент концентрации
$U_{дисп}$ – сила дисперсионного взаимодействия

Учебное пособие

Иван Федорович Мазалов

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Нач. РО *З.А. Губайдулина*
Редактор *Г.М. Дюсенбаева*
Компьютерная верстка *Л.П. Умирбекова*

Подписано в печать ……..2011 г.
Тираж 100 экз. Формат 60x84 1/16. Бумага типогр.№1.
Усл. п. л. 13,5. Уч. изд. л. 14,5. Заказ № … Цена договорная

Издание Казахского национального технического
университета им. К.И. Сатпаева
Информационно-издательский центр КазНТУ
г. Алматы, Ладыгина, 32

ISBN 978-601-228-296-2

