

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный технический университет
имени К.И. Сатпаева

Т.А. Чепуштанова

ХИМИЯ РАСТВОРОВ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Рекомендовано Научно-методическим советом
университета в качестве учебного пособия

Алматы 2013

УДК 541.185 (075)
ББК 24.7я73

Ч-44

Чепуштанова Т.А. Химия растворов и поверхностных явлений: Учеб. пособие. – Алматы: КазНТУ, 2013. – 203 с.

Ил. 34, табл. 2, библиогр. назв. – 20.

ISBN 978-601-228-531-4

В учебном пособии приводится систематизированное изложение вопросов, отражающих фундаментальные и современные тенденции в развитии химии растворов и поверхностных явлений.

В первой части учебного пособия изложены основные понятия и определения химии растворов, представлены методы практического применения теоретических аспектов этого направления.

Во второй части рассматриваются поверхностные явления, основные положения коллоидной химии, межмолекулярные и межфазные взаимодействия, термодинамика и строение поверхностного слоя, электрокинетические явления, растворы высокомолекулярных соединений, методы исследования структуры дисперсных систем.

Учебное пособие предназначено для докторантов Ph.D по специальности 6D070900 – «Металлургия», а также для бакалавров и магистрантов металлургических специальностей университетов и рекомендуется для инженерно-технических работников.

УДК 541.185 (075)
ББК 24.7я73

Рецензенты:

Айдарова С.Б. – д-р хим. наук, проф., директор МИПО «Excellence PolyTech»;

Космухамбетов А.Р. – д-р техн. наук, проф., зам. директора ДГП ГНПОПЭ «Казмеханообр»;

Храпунов В.Е. – д-р техн. наук, проф., ГНС АО ЦНЗМО.

Печатается по плану издания Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2013 г.

ISBN 978-601-228-531-4

© Чепуштанова Т.А., 2013
© КазНТУ, 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время актуальными являются технологии, направленные на получение новых материалов, обладающих уникальными технологическими свойствами. Использование при этом дешевого сырья с применением экономичных химико-металлургических методов для получения новых материалов, например, таких как: ультрадисперсные материалы, наноматериалы, является одной из важных составляющих перспективности и коммерциализуемости технологий. Однако успех разработки таких технологий полностью зависит от фундаментального изучения природы и свойств этих материалов.

Знания о химии растворов, поверхностных явлений и дисперсных систем играют очень важную роль в любой химической и металлургической технологиях. С ними приходится сталкиваться практически на каждой стадии того или иного производства. Адсорбция, адгезия, смачивание и растекание, капиллярные и электрокинетические явления на поверхности, коагуляция, структурообразование – все эти поверхностные явления широко используются или сопровождают многие технологические процессы.

Наука о поверхностных явлениях, химии растворов и дисперсных системах является теоретической основой не только многих технологических процессов, но и служит фундаментом для получения многих материалов: сплавы, керамика, цементы, ситаллы, сорбенты и катализаторы, пеноматериалы, смазочные и лакокрасочные материалы.

Обучение докторантов Ph.D металлургических специальностей в КазНТУ имени К.И. Сатпаева построено на приобретении знаний и компетенций, отражающих потребность рынка труда и производства. Разработанный курс является завершающим этапом изучения физико-химических свойств различных химических соединений и химико-металлургических процессов и дает углубленные и современные знания о химии растворов и поверхностных явлений.

Отсутствие учебников, включающих в себя три тесно взаимосвязанных направления: химии растворов, наука о поверхно-

стных явлениях и дисперсных системах – вызывает необходимость восполнить данный пробел опубликованием пособия в объеме, соответствующем программе. В основу учебного пособия положен курс лекций, прочитанный автором для докторантов PhD по специальности 6D070900 – «Металлургия».

В учебном пособии изложены основные понятия и определения химии растворов и поверхностных явлений, коллоидной химии, межмолекулярных и межфазных взаимодействий, термодинамики и строения поверхностного слоя, электрокинетические явления; растворов высокомолекулярных соединений, методов исследования структуры дисперсных систем.

Все перечисленное свидетельствует о важнейшей роли химии растворов и поверхностных явлений в нашей жизни, что, в свою очередь, определяет цель изучения дисциплины – будущий доктор Ph.D должен приобрести научно-обоснованный подход в оценке и использовании поверхностных явлений и дисперсных систем, встречающихся в любой отрасли химического и металлургического производства. Поскольку круг вопросов, рассматриваемых в рамках курса «Химия растворов и поверхностных явлений», достаточно широк, данное учебное пособие предназначено для облегчения усвоения студентами содержания дисциплины, приведения изучаемого материала в систему, выделения наиболее нужной и важной информации для дальнейшего ее использования на практике, а также для получения расширенных теоретических сведений в этой области.

Данное учебное пособие предназначено в первую очередь для докторантов Ph.D по специальности 6D070900 – «Металлургия», а также для студентов металлургических специальностей вузов, рекомендуется для специалистов и инженерно-технических работников.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день актуальным является разработка технологий, основанных на использовании дешевого сырья, быстрой реализации и наличии совокупности тандема различных научных направлений, дисциплин и методик, направленных на решение той или иной технологической задачи. Только такой подход позволит привлечь и государственный, и частный сектор к финансированию разработок. Такие проекты обоснованы и востребованы бизнесом. Открытия становятся реальным конкурентоспособным товаром [1]. Изучение дисциплины «Химия растворов и поверхностных явлений», которая охватывает все фундаментальные законы и методики физикохимии, коллоидной химии, дает навыки применения комбинированного, разностороннего подхода к решению технологических задач не только в химии, но и в металлургии. Эта дисциплина является стержнем и основой всех физико-химических процессов, происходящих в металлургии.

Химия растворов является теоретической основой гидрометаллургии, галургии (раздел химической технологии по производству минеральных солей) и аналитической химии. Производства, в основе которых лежат химические процессы, обычно связаны с растворами, и многотоннажные синтезы в химической промышленности осуществляются, как правило, в водных растворах. Классификация веществ основана на их свойствах в растворах. Фундаментальные закономерности растворения веществ и реакций в растворах были установлены в XIX в., с тех пор химия растворов развивается стремительными темпами. Этот раздел науки имеет 4 Нобелевских лауреата: 1901 г. – Якоб Хендрик Вант-Гофф – первый Нобелевский лауреат за разработки в области химической кинетики, явление осмоса; 1903 г. – Сванте Август Аррениус – за электролитическую теорию, процесс диссоциации; 1909 г. – Вильгельм-Фридрих Оствальд – за закон

разведения; 1925 г. – Рихард Адольф Зигмонди – за установление гетерогенной природы коллоидных растворов и за разработанные в этой связи методы, имеющие фундаментальное значение в современной коллоидной химии. Перспективность и актуальность изучения дисперсных систем и растворов на сегодняшний день не вызывает сомнений в связи с увеличивающимся с каждым годом процентом перехода на энергосберегающие гидрометаллургические технологии.

В существующих учебных программах по общей химии, где студенты изучают раздел «растворы», отводится недостаточно времени, а изучение темы по учебникам и учебным пособиям для студентов затруднительно, так как этот раздел часто излагается кратко, фрагментарно, без экспериментального и теоретического обоснования изучаемых закономерностей. В данном учебном пособии рассматриваются подробно теоретические моменты химии растворов и представлены новые теории кислот и оснований. Далее следует глава, где студентам предлагается более глубоко окунуться в изучение науки о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

Наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах выполняет роль теоретических основ гетерогенных процессов, в которых главное значение имеют поверхностные, межфазные явления. Поверхностные явления сильнее всего проявляются в системах с большей межфазной поверхностью (дисперсных системах), придавая им особые объемные свойства и определяя условия протекания происходящих в этих системах процессов. В этом состоит особенность данной дисциплины, отличая ее от физической химии, которая имеет дело в основном с однородными объемными фазами.

Поверхностные явления и дисперсные системы играют очень важную роль в становлении технологий производства новых материалов. С дисперсными системами имеют дело при измельчении сырья и промежуточных продуктов, в том числе при флотации, сгущении, отстаивании и фильтрации, в процессах конденсации, кристаллизации и вообще при образовании новых фаз, брикетировании, спекании, гранулировании и т. д. В большинстве этих процессов решающая роль принадлежит агре-

гативной и седиментационной устойчивости, являющейся фундаментальным свойством дисперсных систем.

Для увеличения скорости протекания гетерогенных процессов их стараются реализовать в условиях максимальной поверхности контакта фаз. Это означает, что реагенты должны находиться в виде суспензий, паст, порошков, аэрозолей и т. д. Роль поверхностных слоев весьма важна в процессах массовой передачи (например, при адсорбции, экстракции, сушке, абсорбции, испарении и др.), термоэлектронной эмиссии, смазочном действии, адгезии и т. д. Многие важнейшие в практическом плане химические реакции протекают на поверхности раздела фаз, например, гетерогенный катализ, процессы коррозии.

Проблемы охраны окружающей среды и, в частности, очистки сточных и промышленных вод и промышленных выбросов, приобретающие в настоящее время первостепенное значение, являются типичными и традиционными объектами изучаемой дисциплины.

В данном пособии рассматриваются структурно-механические свойства материалов и реологический метод исследования дисперсных систем; современная реология как метод исследования структуры дисперсных систем; основные понятия и идеальные законы реологии; рассмотрены основные и современные подходы изучения растворов и поверхностных явлений. Показано, что разработка технологий с использованием химико-металлургических методов для получения дисперсных материалов, например, технологии получения нанопорошков оксидов железа золь-гель методом являются актуальными.

В работе имеются ссылки на литературу с высоким индексом цитируемости.

ГЛАВА 1. ХИМИЯ РАСТВОРОВ

В главе химия растворов освещены наиболее важные аспекты этого направления науки: основные понятия и определения, понятие коллоидная химия, дисперсные системы и растворы, химическая теория растворов, термодинамика и кинетика растворения, растворимость веществ, теория растворимости, растворы электролитов и неэлектролитов, теория электролитической диссоциации, ионная теория кислот и оснований, ионообменные реакции, новые теории кислот и оснований.

1.1. Основные понятия и определения. Растворы.

Понятие – коллоидная химия, признаки объектов коллоидной химии

Смешивание двух или более веществ может сопровождаться: 1) химической реакцией между ними с образованием совершенно новых веществ; 2) образованием механической неоднородной смеси, которая легко разделяется на исходные вещества; 3) образованием раствора, который занимает промежуточное положение между химическими соединениями и механическими смесями.

В отличие от механической смеси, раствор однороден, то есть его состав по всему объему одинаков, так как за счет диффузии концентрация его компонентов по всему объему одинаковая. Таким образом, раствор – гомогенная (однородная) смесь, состоящая из частиц растворённого вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия, состав которой можно изменять в определенных пределах без нарушения однородности. Это первое определение растворов.

Раствор можно рассматривать как дисперсную систему. Такие системы часто встречаются в природе и в технике. Дисперсными называются системы, в которых одно вещество (дисперсная фаза) равномерно распределено в другом (дисперсионная среда) [2]. Дисперсные системы отличаются агрегатным состоянием её компонентов и размерами частиц дисперсной фазы, о чем более подробно говорится в следующей главе.

Свойства дисперсных систем определяются размерами частиц дисперсной фазы или степенью дисперсности D , которая является величиной, обратной среднему диаметру (удвоенному радиусу r) частиц ($D=1/2r$).

С увеличением степени дисперсности возрастает общая поверхность частиц. Например, кубик длиной ребра 0,01 м (1 см) имеет поверхность 6 см², а при его дроблении на кубики с длиной ребра 10⁻⁷ м (0,1 мкм) их общая поверхность возрастает до 60 м².

По степени дисперсности все дисперсные системы разделяются на три группы:

1. грубодисперсные: $r > 0,1$ мкм, $D < 10^7$ м⁻¹;
2. коллоидные растворы: $r = 0,001 \div 0,1$ мкм, $D = 10^7 \div 10^9$ м⁻¹;
3. истинные растворы: $r < 0,001$ мкм, $D > 10^9$ м⁻¹.

В истинных растворах частицы дисперсной фазы – это молекулы или ионы. Таким образом, раствором называется дисперсная система с молекулярной или ионной степенью раздробленности дисперсной фазы (растворенного вещества). Это второе определение растворов.

Грубодисперсные системы и коллоидные растворы постепенно разделяются на свои составные части (расслаиваются). В отличие от них истинные растворы на составные части не разделяются и при постоянных внешних условиях сохраняют свой однородный состав постоянным при долгом хранении. Самым распространенным растворителем является вода, в которой растворяются многие неорганические и органические соединения. Но в технике используются и другие растворители: органические жидкости (спирты, ацетон, бензол и т. д.), жидкие (аммиак, фтороводород и др.).

Под коллоидной химией понимают науку о поверхностных явлениях и дисперсных системах. К поверхностным явлениям относятся процессы, протекающие на границе раздела фаз в межфазном поверхностном слое и возникающие в результате взаимодействия контактирующих фаз. Поверхностные явления обусловлены, прежде всего, тем, что атомы и молекулы, находящиеся в поверхностном слое, находятся в неоднородном (ненасыщенном) поле действия межатомных и межмолекулярных

сил. Поэтому атомы и молекулы поверхностного слоя образуют особую структуру, а вещество принимает особые свойства, отличающиеся по свойствам от его состояния в объеме фазы. Состояние вещества в поверхностных слоях, характеризующее особыми свойствами, наиболее общее определение коллоидного состояния [3–5].

Так как каждое тело ограничено поверхностью, на которой могут протекать поверхностные явления, то объектами коллоидной химии могут выступать практически все тела. Однако поверхностные явления сильнее всего проявляются в телах с высокоразвитой поверхностью (раздробленных телах), которая придает им новые важные свойства. К телам с высокоразвитой поверхностью относятся пленки, нити, капилляры, мелкие частицы. В таких телах значительная часть вещества находится в коллоидном состоянии. Совокупность раздробленных (диспергированных) тел вместе со средой, в которой они распределены, образуют дисперсную систему.

Дисперсные системы наиболее типичные и вместе с тем сложные объекты коллоидной химии, потому что в них проявляется все многообразие поверхностных явлений, формирующих особые свойства этих систем.

Дисперсными системами является большинство окружающих нас реальных тел, поэтому есть основание называть коллоидную химию физикой и химией реальных тел. Большинство окружающих нас тел, это, как правило, поликристаллические, волокнистые, слоистые, пористые, сыпучие вещества, состоящие из наполнителя и связующего и находящиеся в состоянии суспензий, эмульсий, пен, порошков, пыли и т. п. Почвы, тела растительного и животного мира, облака, туманы, многие продукты промышленных производств, в том числе строительные материалы, многие металлы, полимеры, бумага, кожа, ткани, продукты питания – все это дисперсные системы, свойства которых изучает коллоидная химия.

Таким образом, коллоидная химия изучает наиболее распространенное в природе состояние тел – дисперсное состояние и его превращения.

1.1.1 Признаки объектов коллоидной химии

Для объектов коллоидной химии характерны два общих признака: гетерогенность и дисперсность.

Гетерогенность или многофазность выступает в коллоидной химии как признак, указывающий на наличие межфазной поверхности, т. е. существование поверхностного слоя, который является основным объектом коллоидной химии. Гетерогенность является важнейшим признаком объектов коллоидной химии. Именно этот признак определяет характерные свойства этих объектов, поскольку он определяет наличие поверхностного слоя.

Дисперсность (раздробленность) – второй признак объектов коллоидной химии. Она определяется размерами и геометрией тела. Частицы веществ могут иметь разную форму: сферическую, цилиндрическую, прямоугольную, а чаще – неправильную. Например, при уменьшении размера куба по какой-то одной координатной оси получается пленка или поверхностный слой, при уменьшении размера по двум осям образуются нити или капилляры, а уменьшение размера по всем трем осям приводит к образованию мелких частиц. При этом раздробленность определяется размером тела по той оси, по которой она достигнута, т. е. наименьшим размером a . Раздробленность характеризуют величиной, обратной размеру a .

Для описания раздробленности применяют и третью характеристику: удельную поверхность $s_{уд}$, определяемую отношением площади межфазной поверхности к объему или массе тела, согласно формулам 1 и 2:

$$s_{y\partial} = \frac{s}{V}, \text{ или } s_{y\partial} = \frac{s}{m} = \frac{s}{V \cdot d} \quad (1.2)$$

где $s_{y\partial}$ – удельная поверхность, s – площадь межфазной поверхности, V – объем тела, m – масса тела, d – плотность тела.

Все три характеристики раздробленности связаны между собой: при уменьшении a , увеличиваются и D и $s_{y\partial}$.

Дисперсность – важнейший признак объектов коллоидной химии, поскольку она придает новые свойства не только от-

дельным элементам дисперсной системы, но и всей дисперсной системе в целом. С ростом дисперсности повышается роль поверхностных явлений в системе, т. к. увеличивается доля вещества в коллоидном состоянии. Однако если гетерогенность является универсальным признаком, поскольку любая многофазная система имеет межфазную поверхность и может выступать объектом коллоидной химии, то только одна дисперсность без гетерогенности не может определять принадлежность конкретного объекта к коллоидной химии. Например, истинные растворы представляют собой раздробленное до отдельных молекул вещество в растворителе, но они не обладают свойством многофазности (истинные растворы системы гомогенные), поэтому они не являются объектами коллоидной химии.

Сопоставляя два основных признака объектов коллоидной химии, необходимо отметить следующее: дисперсность является чисто количественным параметром, характеризующим степень раздробленности, размер межфазной поверхности. Гетерогенность же указывает на качественную характеристику объектов, что более важно для определения отличительных особенностей объектов той или иной науки.

Объекты коллоидной химии качественно отличаются от объектов других наук именно гетерогенностью, т. е. наличием межфазной поверхности. Дисперсность определяет количество этой поверхности. Если система многофазна, то она обладает и дисперсностью, которая может быть большой или малой, но в любом случае такая система принадлежит коллоидной химии. Поскольку все тела имеют поверхность, то процессы, протекающие на ней, изучаются в коллоидной химии. В этом и состоит фундаментальный и общенаучный характер коллоидной химии [4, 5].

Исходя из основных признаков, объекты коллоидной химии можно охарактеризовать и определенным видом энергии, которым они обладают. Гетерогенность количественно характеризуется поверхностным натяжением – величиной, характеризующей энергию единицы поверхности и являющейся интенсивным параметром. Поверхностное натяжение (σ) определяет резкость перехода от одной фазы к другой, различие между со-

прикасающимися фазами. Чем сильнее выражена гетерогенность и чем более резко отличаются по природе соприкасающиеся фазы, тем больше поверхностное натяжение. Отсутствие гетерогенности равнозначно отсутствию поверхностного натяжения.

Дисперсность, как уже упоминалось выше, количественно определяет величину межфазной поверхности (экстенсивный параметр). Произведение поверхностного натяжения на величину межфазной поверхности дает поверхностную энергию (U^s) согласно формуле 3:

$$U^s = \sigma \cdot s . \quad (3)$$

Таким образом, объекты коллоидной химии обладают поверхностной энергией. Далее рассмотрим химическую теорию растворов как основную часть химии растворов.

1.1.2 Химическая теория растворов

В XIX столетии растворы считались физическими смесями, в которых отсутствуют какие-либо взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. Д.И. Менделеев разработал (1887 г.) химическую теорию растворов, которая рассматривает процесс образования растворов как химическое взаимодействие растворителя с растворяемым веществом. Продуктами этого взаимодействия являются особые соединения – гидраты (для водных растворов) или сольваты (для неводных растворов), которые отличаются от обычных соединений неопределенностью своего состава. Д.И. Менделеев дал следующее определение раствора, которое сохраняет свое значение и в настоящее время: растворы представляют жидкие диссоционные системы, образованные частицами растворителя и растворенного вещества и тех неопределенных, но экзотермических соединений, которые образуются между ними [2, 6].

Какие же соединения образуются при взаимодействии растворителя с растворенным веществом и почему их состав неопределенный?

Растворы подразделяются на неэлектролиты, которые не проводят электрический ток, и электролиты, которые являются проводниками тока. В растворах неэлектролитов растворенное вещество находится в виде молекул, а в растворах электролитов – в виде ионов. Молекулы и ионы образуют соединения с растворителем и по донорно-акцепторному механизму, и за счет водородных связей, и за счёт сил Ван-дер-Ваальса, поэтому состав образующихся сольватов неопределенный.

Например, при растворении солей в воде образуются катионогидраты и анионогидраты. В катионогидратах ближайшие 4–6 молекул воды связаны с катионом донорно-акцепторным взаимодействием и образуют аквакомплексы, а к ним присоединяется множество других молекул H_2O водородными связями и за счет межмолекулярного взаимодействия.

Молекулы воды ближнего окружения связаны с катионами и анионами так прочно, что эти связи не разрушаются при кристаллизации солей, поэтому многие соли выпадают в осадок из растворов в виде кристаллогидратов: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и т. д.

1.1.3 Термодинамика растворения

Растворение является совокупностью трех процессов: 1) перехода компонентов из индивидуального состояния в раствор, сопровождающегося изменением их структуры (фазовый переход); 2) химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем (гидратация); 3) распределения гидратов по всему объему раствора (диффузия).

Диффузия сопровождается незначительным тепловым эффектом, которым можно пренебречь. Фазовый переход всегда сопровождается поглощением тепла ($\Delta H_{ф.п} > 0$), гидратация – выделением ($\Delta H_{гидр} < 0$), а общий тепловой эффект растворения по закону Гесса равен их сумме:

$$\Delta H_{р-ния} = \Delta H_{ф.п} + \Delta H_{гидр}.$$

Если в воде растворяются газы или жидкости, то теплота фазового перехода меньше теплоты гидратации, и растворение

сопровождается выделением тепла (экзотермическое растворение). Если же растворяются кристаллические вещества, то на их разрушение требуется значительная энергия (энергия кристаллической решетки), которая больше теплоты гидратации, и в этом случае процесс растворения сопровождается поглощением тепла (эндотермическое растворение).

В некоторых случаях при растворении кристаллических веществ наблюдается не поглощение, а выделение тепла, что объясняется большими тепловыми эффектами процессов их гидратации.

Теплота растворения одного моля вещества зависит от массы (объема) взятого растворителя. Например, для нитрата аммония и серной кислоты имеются такие опытные данные:

масса воды (г) на 1	100	1000	10000	∞
моль вещества				
$\Delta H_{\text{р-ния}}(\text{NH}_4\text{NO}_3)$, кДж/моль	18,09	24,36	25,63	25,81
$\Delta H_{\text{р-ния}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$, кДж/моль	– 53,48	– 73,41	– 76,98	– 96,21

Эти данные свидетельствуют о том, что в процессе гидратации участвуют все молекулы растворителя.

Теплота растворения вещества в определенном объеме растворителя называется интегральной теплотой растворения, а в бесконечно большом объеме растворителя – дифференциальной теплотой растворения (в данных примерах она стоит под знаком ∞). Разность значений интегральной теплоты растворения одного и того же вещества в различном объеме растворителя называется теплотой разбавления раствора.

Изменение энтропии при растворении вещества складывается из изменения значений энтропии фазового перехода, гидратации и диффузии.

При растворении газов энтропия уменьшается на стадиях фазового перехода и гидратации, но увеличивается за счет диффузии. В целом энтропия при растворении газов уменьшается.

При растворении твердых веществ фазовый переход и диффузия сопровождаются увеличением энтропии, которое намного превышает уменьшение энтропии при гидратации. В целом энтропия при растворении твердых веществ возрастает.

Растворение жидкостей сопровождается также увеличением энтропии, так как их структура ближе к структуре кристаллов, нежели газов.

Образование раствора происходит самопроизвольно, следовательно, энергия Гиббса (растворения) отрицательна:

$$\Delta G_{\text{р-ния}} = \Delta H_{\text{р-ния}} - T \cdot \Delta S_{\text{р-ния}} < 0.$$

Растворение твердых веществ идет самопроизвольно, несмотря на то, что тепло поглощается ($\Delta H_{\text{р-ния}} > 0$), т. к. возрастание энтропии велико и энтропийный фактор ($T \cdot \Delta S_{\text{р-ния}}$) превышает энтальпийный ($\Delta H_{\text{р-ния}}$). До тех пор, пока $\Delta G_{\text{р-ния}} < 0$, раствор является ненасыщенным. Однако по мере возрастания концентрации раствора изменение энтропии уменьшается, и энтропийный фактор становится равным энтальпийному. Наступает состояние равновесия, при котором $\Delta G_{\text{р-ния}} = 0$, – такой раствор называется насыщенным. Состояние насыщенного раствора является динамическим, то есть одновременно происходит и растворение, и кристаллизация вещества, только скорости этих процессов равны [7, 8].

1.1.4 Кинетика растворения

Лимитирующей стадией растворения является диффузия; говорят, что процесс растворения протекает в диффузионном режиме.

Закономерности диффузионных процессов были открыты немецким химиком А. Фиком (1855). Применительно к растворению законы Фика используются в форме, предложенной российским химиком Н.А. Щукаревым (1891):

$$\Delta m = d \cdot (C_{\text{нас}} - C) \cdot S,$$

где Δm – масса вещества, растворяющегося в единицу времени; S – по-верхность растворяющегося вещества; $C_{нас}$ – концентрация вещества в насыщенном растворе; C – концентрация вещества в растворе в данный момент времени; d – коэффициент диффузии.

Из уравнения Фика-Шукарева следует: 1) кинетический порядок растворения равен единице по растворяющемуся веществу и нулю по растворителю; 2) скорость растворения максимальна в начале процесса, когда разность величин ($C_{нас}-C$) максимальна, а затем постепенно уменьшается до нуля; 3) измельченные вещества растворяются с большей скоростью, так как при измельчении увеличивается поверхность S ; 4) скорость растворения увеличивается при нагревании и перемешивании – эти факторы способствуют увеличению коэффициента диффузии.

Одной из важнейших характеристик раствора является относительное содержание в нем растворенного вещества и растворителя, которое называется концентрацией раствора.

Качественно растворы делятся на концентрированные («крепкие»), в которых растворенного вещества много, и разбавленные, в которых растворенного вещества мало.

Количественно концентрацию раствора выражают многими способами, но чаще всего применяются следующие 6 способов: массовая доля растворенного вещества (ω); молярная концентрация (C или CM); молярная концентрация эквивалента ($C_{эк}$); моляльность (C_m); титр (T); мольная доля (N).

Растворимостью называется свойство вещества растворяться в том или ином растворителе. Мерой растворимости является концентрация его насыщенного раствора. Поэтому растворимость может быть выражена теми же способами, что и концентрация, например, массовой долей растворенного вещества в насыщенном растворе, молярной концентрацией насыщенного раствора и т.д.

Растворимость любого вещества (твёрдого, жидкого, газообразного) в общем случае обозначается символом s .

Растворимость твердых веществ часто выражают в граммах растворённого вещества, приходящегося на 100 г воды в насыщенном растворе при определённой температуре. Эта величина

называется коэффициентом растворимости (массовый); её обозначение – k_m .

Растворимость газов выражают в миллилитрах газа, растворяющихся в 100 г воды до образования насыщенного раствора при нормальном давлении газа (101325 Па) [3]. Эта величина называется объёмным коэффициентом растворимости газа; его обозначение – k_v . Растворимость газов иногда выражают объемом газа, действующего в одном объеме воды при нормальном давлении и определённой температуре. Эту величину называют коэффициентом абсорбции газа.

1.1.5 Теория растворимости

Растворимость вещества в первую очередь зависит от его состава, строения и свойств, а также от состава, строения и свойств растворителя. Она зависит также от внешних условий (от температуры и давления) и от присутствия в растворе других растворенных веществ. Общей теории растворимости нет, однако некоторые закономерности на качественном уровне объяснимы.

Еще в период алхимии было установлено правило: подобное растворяется в подобном. Это правило в настоящее время объясняется так: пусть вещество А – растворитель, В – растворенное вещество, и их молекулы неполярны или малополярны. Тогда энергия межмолекулярного взаимодействия А–В мало отличается от энергии взаимодействий А–А и В–В, поэтому наблюдается хорошая или даже неограниченная растворимость, например: йод, бром, толуол в бензоле. Хорошая растворимость наблюдается и тогда, когда оба вещества имеют полярные молекулы или ионную связь; этим объясняется растворимость в воде хлороводорода, бромоводорода, йодоводорода и ионных соединений – солей.

Наоборот, если энергия взаимодействия между молекулами А–А и В–В больше, чем между молекулами А–В, то одинаковые молекулы одного и того же компонента связываются предпочтительно между собой, и поэтому растворимость невелика. Этим объясняется, например, плохая растворимость полярных

галогеноводородов в неполярном бензоле и неполярных газах (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4) в полярном растворителе – воде.

Таким образом, растворимость вещества определяется тем, насколько различается энергия межмолекулярного взаимодействия в чистом растворяемом веществе и в чистом растворителе. Если значения энергии взаимодействия близки, то растворимость, как правило, велика, а если же они различаются сильно, то мала.

Растворимость вещества увеличивается при образовании между ним и растворителем водородной связи (спирт, сахар, фтороводород, серная кислота, фосфорная кислота, хлорная кислота в воде).

На растворимость ионных соединений влияет взаимная поляризация ионов. Если в ионном соединении происходит поляризация ионов, то это приводит к уменьшению степени ионности связи и растворимости соединения. Например, в ряду соединений серебра $AgF-AgCl-AgBr-AgI$ катион серебра (d-элемента) обладает сильным поляризующим действием, а поляризация ионов в последовательности $F^- - Cl^- - Br^- - I^-$ увеличивается в связи с увеличением их радиуса. Поэтому у этих соединений степень ионности связи и, как следствие, растворимость уменьшаются. Однако в ряду аналогичных соединений натрия растворимость, наоборот, увеличивается, так как катион натрия (s-элемента) обладает слабым поляризующим действием. В этих соединениях (NaF , $NaCl$, $NaBr$, NaI) поляризуемости анионов не происходит, но длина связи увеличивается, а энергия связи уменьшается, что и является причиной увеличения растворимости.

Вещество считается хорошо растворимым при концентрации его насыщенного раствора $>0,1$ моль/л, малорастворимым при концентрации от 0,001 до 0,1 моль/л и практически нерастворимым при концентрации его насыщенного раствора менее 0,001 моль/л. Символ ∞ обозначает неограниченную нерастворимость, а прочерк – невозможность получения вещества в водном растворе вследствие его неустойчивости или гидролиза.

В воде растворимы все нитраты, нитриты и ацетаты. Растворимы все хлориды, бромиды и йодиды, кроме соответст-

вующих соединений серебра и свинца. Все сульфаты растворимы, кроме сульфатов кальция, стронция, бария, серебра и свинца. Растворимы все соли натрия, калия и аммония. В воде растворимы все кислоты, кроме кремниевой и сероводородной.

К нерастворимым веществам относятся все основания, кроме щелочей и NH_4OH , а из солей – карбонаты, сульфиды, фосфаты и силикаты, за исключением соответствующих солей щелочных металлов.

На растворимость веществ влияет температура, т. к. растворение сопровождается поглощением или выделением теплоты.

Поскольку насыщенный раствор – это состояние равновесия:

растворимое вещество + растворитель $\leftrightarrow$ насыщенный раствор,

то к нему применим принцип Ле-Шателье. В соответствии с ним растворимость твердых веществ, растворяющихся с поглощением тепла при повышении температуры, увеличивается, а для тех веществ, которые растворяются с поглощением тепла, уменьшается.

Зависимость растворимости от температуры принято изображать графически в виде кривых растворимости. На рис. 1 приведены кривые растворимости в координатах: коэффициент растворимости (k_m) – температура (T), из которых видно, что растворимость нитратов серебра, натрия и калия с повышением температуры сильно возрастает, а растворимость хлорида натрия увеличивается незначительно. Имеются вещества, например, гидроксид кальция, растворимость которых при повышении температуры уменьшается [7].

Сложный вид кривой растворимости сульфата натрия объясняется тем, что до температуры 32°C в равновесии с насыщенным раствором находится кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, растворение которого сопровождается поглощением тепла, а при более высоких температурах – сульфат натрия Na_2SO_4 , который растворяется с выделением тепла; наибольшей растворимостью это вещество обладает при 22°C .

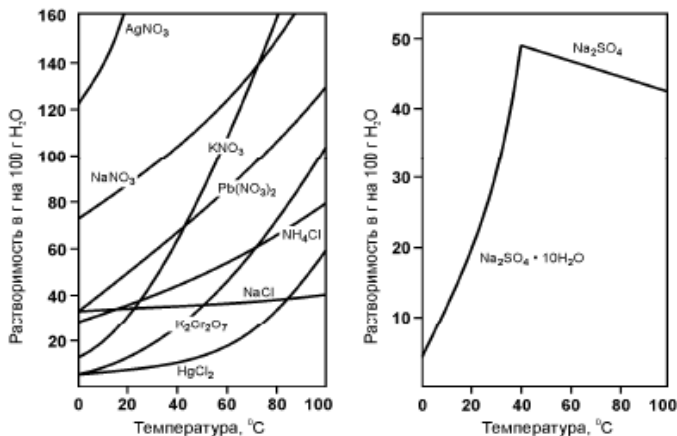


Рис. 1. Кривые растворимости различных веществ в воде

Зависимость растворимости газов от давления описывается законом Генри (1802): при постоянной температуре растворимость чистого идеального газа пропорциональна его давлению, а растворимость компонентов газовой смеси – пропорциональна их парциальным давлениям в смеси. Математическим выражением закона Генри является уравнение, которое называется изотермой растворимости

$$S = k \cdot P, \quad (4)$$

где s – растворимость газа, P – давление, k – коэффициент пропорциональности, который называется *константой Генри*. Константа Генри зависит от природы газа, растворителя и от температуры. При фиксированной температуре она равна растворимости газа в данном растворителе, при нормальном давлении 101325 Па.

Понижение растворимости вещества в присутствии других веществ (обычно это соли) называется высаливанием. Причиной высаливания является гидратация (сольватация) находящихся в растворе других веществ, ведущая к уменьшению числа свободных молекул растворителя, а с ним и к понижению его растворяющей способности.

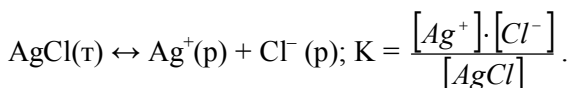
1.1.6 Произведение растворимости

Растворимость малорастворимых и практически нерастворимых веществ характеризуется произведением растворимости (ПР), которое равно безразмерному числу, получаемому при перемножении молярных концентраций ионов, на которые распадается данное вещество при растворении, в степенях, равных числу ионов в формуле вещества.

Произведение растворимости – справочная величина [3, 7, 9–10].

Физико-химический смысл произведения растворимости рассмотрим на примере хлорида серебра.

В насыщенном растворе между осадком AgCl и ионами в растворе устанавливается гетерогенное равновесие:



Концентрация AgCl в осадке – постоянная величина, которую объединяют с константой равновесия и получают новую постоянную величину, которая называется произведением растворимости (ПР):

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

Таким образом, с позиций химической термодинамики произведение растворимости – это константа гетерогенного равновесия между осадком вещества и его ионами в насыщенном растворе.

Скорость, с которой протекает прямой процесс перехода вещества в раствор, пропорциональна поверхности осадка S :

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot S,$$

где $k_{\text{пр}}$ – константа скорости прямого процесса. Но скорость обратного процесса пропорциональна как поверхности осадка, так и произведению концентраций ионов в растворе:

$$v_{\text{обп}} = k_{\text{обп}} \cdot S \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-],$$

где $k_{\text{обп}}$ – константа скорости обратного процесса.

В состоянии равновесия скорости прямого и обратного процессов равны, следовательно:

$$k_{\text{пр}} \cdot S = k_{\text{обр}} \cdot S \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

Разделив обе части полученного выражения на $k_{\text{обр}} \cdot S$, получаем:

$$\frac{K_{\text{пр}}}{K_{\text{обр}}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{ПР}.$$

Таким образом, с позиций химической кинетики произведение растворимости является отношением константы скорости растворения вещества к константе скорости обратного процесса – его образования.

1.2 Растворы неэлектролитов

1.2.1 Идеальный раствор

Для количественного описания общих свойств растворов используется модель идеального раствора.

Иногда говорят, что идеальным является раствор, в котором отсутствует межмолекулярное взаимодействие между частицами растворённого вещества. Но это не так. Растворы образуются в результате межмолекулярного взаимодействия, т. е. межмолекулярное взаимодействие при образовании растворов неизбежно. Но если все частицы, образующие раствор, имеют одинаковую энергию межмолекулярного взаимодействия, то в этом случае образование раствора идёт без изменения внутренней энергии, т. е. с нулевым тепловым эффектом. Именно это является первым признаком идеального раствора. Кроме этого, в идеальном растворе все частицы имеют одинаковые размеры, поэтому при образовании такого раствора не изменяется объём [3, 11].

Таким образом, идеальным называется раствор, в котором все частицы имеют одинаковую энергию межмолекулярного

взаимодействия и одинаковые размеры, и образование которого не сопровождается тепловым эффектом и изменением объёма.

Все растворы обладают некоторыми свойствами, которые не зависят от природы растворённого вещества и зависят только от концентрации: диффузия и осмос, давление пара, температура кипения и замерзания. Эти свойства называются коллигативными. Теоретическое описание этих свойств с высокой точностью возможно лишь для идеального раствора.

К свойствам идеального раствора наиболее близки разбавленные растворы неэлектролитов – растворы, непроводящие электрический ток. Такие растворы образуются при растворении в воде одноатомных газов и газов с неполярной ковалентной связью в молекулах, а также многих органических соединений (спирты, сахар, формалин и т. д.). В растворах неэлектролитов растворённое вещество находится в виде молекул – нейтральных частиц, которые не проводят электрический ток.

1.2.2 Температура кипения и замерзания растворов

Все индивидуальные вещества, в том числе растворители, характеризуются строго постоянными температурами кипения-конденсации и плавления-кристаллизации (замерзания). По сравнению с ними температура кипения растворов повышается, а температура кристаллизации (замерзания) понижается, причём, понижается тем сильнее, чем концентрированнее раствор.

Из растворов выкипает при кипении и кристаллизуется при замерзании только растворитель, вследствие чего концентрация раствора в ходе его кипения и замерзания увеличивается, что приводит к ещё большему повышению температуры кипения и снижению температуры замерзания. Таким образом, раствор кипит и замерзает не при строго постоянных температурах, а в некоторых температурных интервалах. Температурой кипения и температурой замерзания раствора называются температуры начала этих процессов.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем соответствует принципу Ле-Шателье.

Запишем уравнения обратимых процессов кипения-конденсации и плавления-кристаллизации:



При растворении в воде какого-либо вещества концентрация молекул H_2O в жидкости уменьшится, и пойдут процессы, увеличивающие её: конденсация в первом уравнении и плавление – во втором. Для установления нового равновесия в первом случае необходимо повысить температуру, во втором – понизить.

Если на диаграмму состояния воды (рис. 2) нанести диаграмму состояния водного раствора нелетучего вещества, то в соответствии с первым законом Рауля кривая кипения для раствора будет располагаться правее, а кривая плавления левее, чем для воды. Пересекая диаграмму состояния прямой горизонтальной линией, соответствующей нормальному атмосферному давлению 101325 Па, видим, что температуры кипения и замерзания для воды авны 100 °С и 0 °С, а для раствора они, соответственно, выше 100 °С и ниже 0 °С.

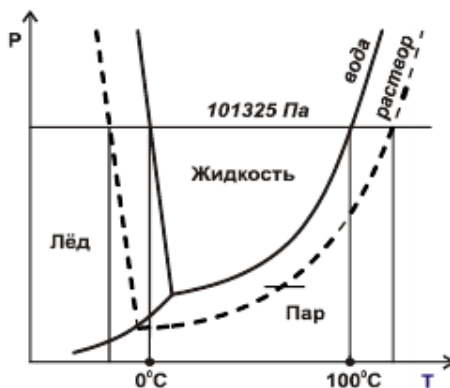


Рис. 2. Диаграмма состояния воды (сплошная линия) и водного раствора нелетучего вещества (пунктирная линия)

Разность между температурами кипения раствора и чистого растворителя называется повышением температуры кипения раствора ($\Delta T_{\text{кип}}$), а разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора – понижением температуры замерзания раствора ($\Delta T_{\text{зам}}$).

Изучая кипение и замерзание растворов, Рауль установил, что повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов неэлектролитов пропорционально моляльности растворов. Эта закономерность называется вторым законом Рауля; его математическим выражением являются уравнения 5 и 6:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_9 \cdot C_m, \quad \Delta T_{\text{зам}} = K_{\kappa} \cdot C_m \quad (5, 6)$$

где C_m – моляльность раствора; K_9 – эбуллиоскопическая постоянная растворителя (от лат. «ebbulire» – выкипать); K_{κ} – криоскопическая постоянная растворителя (от греч. «криос» – холод). Постоянные K_9 и K_{κ} не зависят от природы и характеризуют лишь растворитель. Известны уравнения для расчёта этих постоянных, в которые входят только характеристики растворителя:

$$K_9 = \frac{R \cdot T_{\text{кип}}^2 \cdot M}{1000 \cdot \Delta H_{\text{кип}}}; \quad K_{\kappa} = \frac{R \cdot T_{\text{зам}}^2 \cdot M}{1000 \cdot \Delta H_{\text{пл}}},$$

где M – молярная масса растворителя; $T_{\text{кип}}$ и $T_{\text{зам}}$ – его температура кипения и замерзания; $\Delta H_{\text{кип}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота кипения и замерзания растворителя; R – молярная газовая постоянная. Численное значение эбуллиоскопической постоянной равно тому повышению температуры кипения, которая наблюдалась бы для одномолярного раствора неэлектролита, если бы этот раствор был идеальным. Аналогичен физико-химический смысл криоскопической постоянной для замерзания раствора. Но вычислять эти характеристики не надо, так как они имеются в справочной литературе [9, 10].

В химической литературе для законов Рауля встречаются другие названия. Например, второй закон Рауля иногда называют следствием первого. Некоторые химики подразделяют все закономерности, установленные Раулем на 3 закона: тоноскопический (понижение давления над раствором), криоскопический

(понижение температуры замерзания раствора) и эбулиоскопический (повышение температуры кипения раствора).

1.3 Растворы электролитов

Электролитами называются вещества, которые в растворах проводят электрический ток. К электролитам относятся кислоты, основания и почти все соли. При растворении в воде они распадаются на ионы, движение которых обеспечивает электропроводность растворов этих веществ. Распад электролитов на ионы при растворении их в воде называется электролитической диссоциацией.

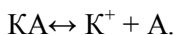
1.3.1 Теория электролитической диссоциации

Основные положения теории электролитической диссоциации были разработаны С. Аррениусом (1887 г.) и сводятся к следующему:

1. Электролиты при растворении в воде диссоциируют на ионы – частицы с положительным (катионы) и отрицательным (анионы) зарядом. Ионы могут быть простыми (Na^+ , Mg^+ , Al^{3+} и т.д.), сложными (NH_4^+ , NO_3^+ , SO_4^{2-}) или комплексными $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и т. д. Название «ион» в переводе с греческого означает «странствующий»: в растворе ионы беспорядочно передвигаются в различных направлениях.

2. Под действием электрического тока движение ионов становится направленным: катионы движутся к катоду, анионы – к аноду.

3. Диссоциация – обратимый процесс, поэтому в схемах диссоциации вместо знака равенства ставится знак обратимости. Схема диссоциации электролита, состоящего из катионов (К) и анионов (А), в кратком виде (без участия молекул воды в этом процессе) записывается так:



Теория электролитической диссоциации согласуется с атомно-молекулярным учением, строением атомов и результатами экспериментальных исследований. Теория Аррениуса не объясняет механизма электролитической диссоциации, так как её автор находился на позициях физической теории и не связывал распад на ионы электролитов с их взаимодействием с растворителем. Причину электролитической диссоциации объяснили российские химики И.А. Каблуков и В.А. Кистяковский, которые опирались на химическую теорию растворов Д.И. Менделеева. Легче всего и практически нацело (необратимо) диссоциируют вещества с ионной связью, т. е. состоящие из ионов. При их растворении полярные молекулы воды, являющиеся диполями, притягиваются к поверхностным ионам вещества, ориентируясь по отношению к ним противоположно заряженными полюсами. В результате взаимодействия связь между ионами электролита ослабляется, происходит разрыв химических связей между ионами, и ионы переходят в раствор в гидратированном состоянии (рис. 3).

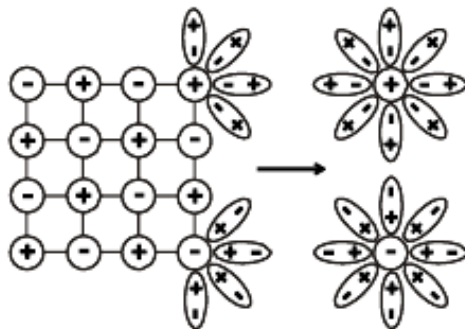


Рис. 3. Схема растворения и электролитической диссоциации ионного соединения

Ослабление химической связи между ионами определяется диэлектрической проницаемостью растворителя. Диэлектрическая проницаемость показывает во сколько раз взаимодействие между зарядами в данной среде меньше, чем в вакууме. Для воды значение диэлектрической проницаемости очень велико

($\epsilon=81$), поэтому ослабление связи происходит настолько, что для распада на отдельные ионы достаточно энергии теплового движения молекул.

Несколько иной механизм диссоциации электролитов, молекулы которых образованы ковалентно-полярными связями. В этом случае диполи воды ориентируются вокруг каждой полярной молекулы растворимого вещества. В результате происходит дополнительная поляризация связи, полярная молекула превращается в ионную, которая легко распадается на гидратированные ионы.

Рассмотрим механизм взаимодействия ионов с молекулами воды в их гидратных оболочках. Гидраты образуются в результате как химического взаимодействия (химическая гидратация), так и физического (физическая гидратация). Химическая гидратация наблюдается только при образовании катионо-гидратов (многих, но не всех). Она осуществляется на близких расстояниях с образованием химической связи по донорно-акцепторному механизму: вода – донор, катион – акцептор электронных пар. Образующиеся при этом катионогидраты представляют собой аквакомплексные катионы. Физическая гидратация осуществляется на расстояниях, значительно превышающих размеры молекул, и обусловлена водородными связями и силами Ван-дер-Ваальса. К продуктам физической гидратации можно отнести гидратированные молекулы аммиака, гидратированные катионы щелочных металлов, гидратированные анионы галогенов и т. д. [3, 11].

Таким образом, гидратированный ион представляет собой сложную частицу, в которой имеется определенное число молекул воды, связанных с ионом химической гидратации (первичная гидратная оболочка), и неопределённым числом молекул воды, участвующих в физической гидратации.

В очень разбавленных растворах электролитов всю воду можно разделить на три части: 1) вода в первичной гидратной оболочке ионов – это вода с псевдокристаллической структурой; 2) вода во вторичной гидратной оболочке ионов – деструктурированная вода; 3) вода, далёкая от ионов и не входящая в гидратные оболочки – вода с собственной структурой. В реальных

растворах воды с собственной структурой практически нет, так как все молекулы воды участвуют в гидратации.

Гидратация – экзотермический процесс; энтальпия гидратации различных ионов установлена и приводится в справочной литературе.

1.3.2 Степень и константа диссоциации

Для количественной характеристики обратимого процесса электролитической диссоциации используются три показателя: степень диссоциации, константа диссоциации и изотонический коэффициент. Степень диссоциации (α) показывает, какая доля от общего количества электролита распадается на ионы. Её выражают в долях от единицы или в процентах. Численное значение α варьируется в широких пределах от 0 (неэлектролиты) до 1 (или 100 %) в случае полной диссоциации электролита. Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, от концентрации и температуры раствора. Существует классификация электролитов по величине степени электролитической диссоциации, которую ввёл Аррениус.

Электролиты, для которых в децимолярном растворе при 25 °С степень диссоциации $\alpha > 0,03$ (> 3 %), называются сильными. К ним относятся почти все растворимые соли, все щелочи и ряд кислот: HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₃, HClO₄, HMnO₄ и некоторые другие.

Электролиты, для которых в тех же условиях $\alpha < 0,03$ (< 3 %) называются слабыми. Это гидроксид аммония NH₄OH, пероксид водорода H₂O₂, кислоты H₂S, H₂CO₃, H₃BO₃, H₂SiO₃, HCN, HN₃, HClO, HBrO, HIO, CH₃COOH и некоторые растворимые соли: HgCl₂, Hg(CN)₂, Fe(SCN)₃. Иногда в особую группу выделяют электролиты средней силы со степенью диссоциации в тех же условиях от 0,03 до 0,3 (3–30 %). Это кислоты HNO₂, H₂SO₃, HF, H₃PO₄, HCOOH, H₂C₂O₄, HClO₂.

Эта классификация является условной по следующим причинам:

1. Степень диссоциации зависит от природы растворителя. Например, соли (сильные электролиты в водных растворах) в органических растворителях бывают слабыми электролитами и даже неэлектролитами.

2. Степень диссоциации слабого электролита зависит от концентрации (закон разбавления Оствальда). Например, степень диссоциации азотистой кислоты равна 2,3 % (1 М), 7,1 % (0,1 М), 22,6 % (0,01 М), 71,4 % (10^{-3} М) и т. д. вплоть до 100 %. Иными словами, слабые электролиты в очень разбавленных растворах становятся сильными.

3. Сильные электролиты диссоциируют необратимо, поэтому степень их электролитической диссоциации должна быть равна 100 % независимо от концентрации раствора. Но определяемое по экспериментальным данным значение α у сильных электролитов меньше 100 %. Более удобным показателем силы электролита является константа диссоциации, которая не зависит от концентрации раствора. К обратимой диссоциации электролитов применим закон действующих масс для химического равновесия. Константа равновесия (K) в этом случае называется константой диссоциации. Она равна произведению равновесных молярных концентраций ионов, образующихся при диссоциации электролита, делённому на равновесную молярную концентрацию недиссоциированных молекул, например:



Величина константы диссоциации зависит от природы электролита и растворителя и от температуры, но не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность вещества при растворении распадаться на ионы: чем больше величина K , тем легче электролит диссоциирует на ионы. Электролиты удобно классифицировать по величине константы диссоциации. Для сильных электролитов константа диссоциации имеет значение более 10^{-1} , для электролитов средней силы – от 10^{-3} до 10^{-1} и для слабых электролитов – менее 10^{-3} .

Исходя из значений констант диссоциации слабых электролитов и электролитов средней силы, следует, что для кислот,

диссоциирующих ступенчато, константа диссоциации по следующей ступени заметно меньше константы диссоциации предыдущей. Это связано с тем, что на первой ступени отрыв H^+ -иона происходит от нейтральной молекулы, а на последующих – от отрицательно заряженных частиц. Сильные электролиты диссоциируют полностью, поэтому константы диссоциации сильных электролитов бесконечно велики и в справочной литературе они не приводятся. Между степенью диссоциации (α), константой диссоциации (K) и молярной концентрацией раствора (C) существует взаимосвязь, установленная В. Оствальдом (1888 г.). Эта взаимосвязь, которая называется законом разбавления (разведения) Оствальда, выражается уравнением 7:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} . \quad (7)$$

Изотонический коэффициент (i) представляет собой отношение суммы числа ионов и недиссоциированных молекул электролита к общему числу растворенных молекул. Иными словами, изотонический коэффициент (i) показывает, во сколько раз увеличивается число частиц в растворе электролита вследствие протекания электролитической диссоциации.

Сравним растворы неэлектролитов и электролитов.

Для неэлектролитов $i=1$.

Представим себе, что электролитом является слабая азотистая кислота HNO_2 . В бесконечно разбавленном растворе каждая молекула кислоты диссоциирует на два иона ($H^+ + NO_2^-$), следовательно, для раствора HNO_2 предельное значение i равно двум. Для растворов H_2SO_3 и H_2S оно равно трём, для растворов H_3PO_4 и H_3AsO_4 – четырем и т. д. Но в реальных растворах диссоциирует только часть молекул электролита, поэтому действительное значение изотонического коэффициента меньше предельного и зависит от степени электролитической диссоциации.

Взаимосвязь изотонического коэффициента и степени электролитической диссоциации выражается следующим соотношением 8 и 9:

$$I = \alpha \cdot (n - 1) + 1, \text{ или } \alpha = \frac{i - 1}{n - 1}, \quad (8, 9)$$

где n – число ионов, на которое распадается одна молекула электролита, или, что то же самое, предельное значение изотонического коэффициента.

Это соотношение легко выводится. Обозначим исходное число молекул электролита N и предположим, что каждая молекула диссоциирует на n ионов. Тогда число молекул электролита, распавшихся на ионы, равно $\alpha \cdot N$, число ионов в растворе – $n \cdot \alpha \cdot N$, а число молекул, не распавшихся на ионы, равно $(1 - \alpha) \cdot N$. Изотонический коэффициент – это отношение общего числа частиц в растворе к числу исходных молекул.

Изотонический коэффициент, степень и константа диссоциации связаны между собой, поэтому достаточно определить одну из них, например, степень электролитической диссоциации, тогда остальные можно вычислить [9, 11].

Экспериментальное значение степени электролитической диссоциации определяется одним из следующих способов.

1. По измерению электропроводности раствора.
2. На основании изучения зависимости электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента, в котором используется исследуемый раствор, от концентрации электролита в этом растворе.
3. Путем спектрофотометрических исследований. Установлено, что спектры поглощения ионов значительно отличаются от спектра поглощения недиссоциированных молекул; интенсивность линий в этих спектрах пропорциональна концентрации ионов и, следовательно, степени диссоциации электролита.

Изотонический коэффициент определяется по отклонению экспериментальных значений свойств растворов электролитов от расчётных для растворов неэлектролитов.

1.3.3 Растворы сильных электролитов

Сильные электролиты диссоциируют на ионы необратимо и полностью. Но степень их электролитической диссоциации, определяемая экспериментально, не равна единице, а изотонический коэффициент не достигает предельного значения. Это противоречие объясняется теорией сильных электролитов П. Дебая и Хюккеля (1923 г.) [3, 7].

В растворах сильных электролитов ионов значительно больше, чем в растворах слабых электролитов той же концентрации. Расстояния между ионами невелики (например, в насыщенном растворе хлорида натрия среднее расстояние между ионами всего лишь в 2 раза больше, чем в кристаллах NaCl), поэтому сильно электролитическое взаимодействие между ионами. Каждый гидратированный ион окружают противоположно заряженные гидратированные ионы, образующие ионную атмосферу (рис. 4).

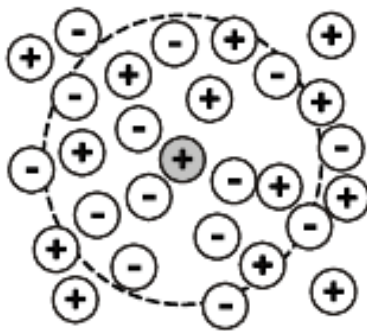


Рис. 4. Схема образования ионной атмосферы вокруг катиона в растворе

Ионная атмосфера снижает подвижность ионов. Из-за этого уменьшается электропроводность раствора: по измерениям электропроводности получаются заниженные значения степени электролитической диссоциации – меньше 100 %. Например, в растворах соляной кислоты экспериментальные значения степени электролитической диссоциации HCl таковы:

Молярная концентрация раствора:	0,001	0,01	0,1	1
Степень диссоциации (%)	99	97	92	79

Из этих данных следует, что тормозящее влияние ионной атмосферы увеличивается с повышением концентрации раствора. Степень электролитической диссоциации сильного электролита, определяемая опытным путем, называется кажущейся (или эффективной). Она обозначается $\alpha_{\text{каж}}$ (или $\alpha_{\text{эфф}}$).

Следующие разделы, включающие активность и коэффициент активности, водородный и гидроксильный показатели и буферные растворы не вошли в методическое пособие, т. к. эти моменты достаточно подробно освещены в материалах дисциплины – физическая химия.

1.4 Ионная теория кислот и оснований

Представление о кислотах, как о своеобразном типе химических соединений возникло ещё во времена алхимии: термин «кислота» происходит от лат. «acidum» (кислый вкус) или «acetum» (уксус). Также давно было установлено существование соединений, обладающих противоположными свойствами; их получали из коры растений (арабск. «alcali») и называли щёлочами.

Автором первой теории кислот был А. Лавуазье, согласно которой кислота – это кислородсодержащее соединение, и общие свойства кислот объясняются присутствием в них кислорода. Теория Лавуазье была признана неверной после изучения соляной (HCl) и других кислот (HI, HCN), которые не содержат кислорода.

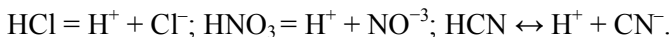
В результате многочисленных исследований, проведенных Г. Дэви, Ж. Гей-Люсаком, Ю. Либихом и др., химики пришли к выводу, который чётко сформулировал Либих, что кислотой следует считать соединение, содержащее водород, который может быть замещён на металл.

Представления о кислотах и основаниях изменились с появлением теории электролитической диссоциации (С. Аррениус, 1887 г.). Сформулированные в ней понятия кислоты и основания

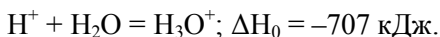
используются до настоящего времени в виде ионной теории кислот и оснований.

1.4.1 Кислоты

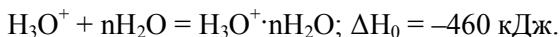
Характерные свойства кислот, которые проявляются в водных растворах (кислый вкус, изменение цвета индикаторов, взаимодействие с основаниями с образованием соли и воды и т. д.), в ионной теории объясняются присутствием в растворах катионов водорода. Если их нет, то и кислотные свойства не проявляются. Например, сухой хлороводород на лакмус и на металлы не действует. Поэтому в ионной теории кислоты определяются как электролиты, диссоциирующие с образованием катионов водорода и анионов кислотных остатков, например:



Катион водорода – элементарная частица протон, радиус которого в 105 раз меньше атомов водорода. Из-за ничтожного размера и положительного заряда протон энергично взаимодействует с водой: внедряется в электронную оболочку молекул H_2O с образованием катионов гидроксония:



Катион гидроксония также взаимодействует с водой с образованием гидратированных катионов гидроксония:



В образующихся гидратах возможно дальнейшее взаимодействие катионов H_3O^+ с водой с образованием более сложных катионов H_3O . Но обычно схемы диссоциации кислот записываются с образованием простых катионов H^+ , хотя имеются в виду гидратированные катионы гидроксония.

В зависимости от числа образующихся при диссоциации катионов водорода различают кислоты одноосновные (HF , HCl , HBr , HI , HCN , HNO_3 , HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 и др.), двух-

основные (H_2S , H_2SO_4 , H_2CO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и др.) и многоосновные (H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_5IO_6 и др.).

Константа диссоциации характеризует силу кислоты. Сила бескислородных кислот зависит от длины, энергии и полярности химической связи между атомами водорода и кислотного остатка.

В молекулах кислородосодержащих кислот содержатся атомы кислорода двух типов: 1) связанные только с кислотообразующим элементом (негидроксидные атомы кислорода) и 2) связанные одновременно как с кислотообразующим элементом, так и с атомами водорода (гидроксидные атомы). Например, в ряду $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ число негидроксидных атомов кислорода увеличивается от 0 до 3.

В зависимости от числа негидроксидных атомов кислорода все кислородсодержащие кислоты подразделяются на четыре типа:

1. Негидроксидные атомы кислорода отсутствуют, т. е. их число равно нулю, например HClO , HBrO , HIO , H_3BO_3 , H_3AsO_3 , H_4SiO_4 , H_6TeO_6 . Общая формула этих кислот $\text{H}_n\text{ЭO}_n$. Это очень слабые кислоты, константы диссоциации которых K (или K_1) $< 10^{-7}$.

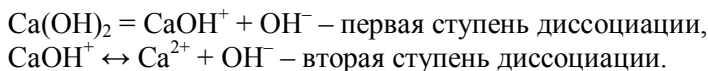
2. Число негидроксидных атомов кислорода равно 1, например HClO_2 , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_3PO_4 . Общая формула этих кислот $\text{H}_n\text{ЭO}_{n+1}$. Это слабые кислоты, константы диссоциации которых K_1 находятся в интервале от 10^{-2} до 10^{-7} .

3. Число негидроксидных атомов кислорода равно 2, например HNO_3 , HClO_3 , H_2SO_4 , H_2SeO_4 , HPO_3 . Общая формула этих кислот $\text{H}_n\text{ЭO}_{n+2}$. Это сильные кислоты, константы диссоциации которых K_1 находятся в интервале от 10^{-2} до 10^3 .

4. Число негидроксидных атомов кислорода равно 3, например HClO_4 , HMnO_4 . Общая формула этих кислот $\text{H}_n\text{ЭO}_{n+3}$. Это очень сильные кислоты, константы диссоциации которых $K_1 > 10^3$.

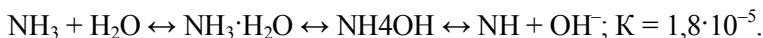
1.4.2 Основания

Характерные свойства оснований в водных растворах (своеобразный «мыльный» вкус, взаимодействие с кислотами с образованием солей, способность изменять цвета индикаторов иначе, чем изменяют кислоты) объясняется присутствием в них гидроксид-ионов. Поэтому в ионной теории основания – это электролиты, диссоциирующие в растворах с отщеплением гидроксид-ионов OH^- , например:



Сила оснований определяется их растворимостью и полнотой электролитической диссоциации. Имеется точное число (11) сильных оснований, которые хорошо растворяются в воде и диссоциируют практически нацело. Это гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , FrOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ra}(\text{OH})_2$, а также гидроксид талия (I) TlOH . Они называются щелочами.

Растворимое основание гидроксид аммония NH_4OH , а также гидроксид гидразиния $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$, гидроксид гидроксиламиния $\text{NH}_3(\text{OH})_2$ и некоторые органические основания – слабые. Гидроксид аммония образуется и диссоциирует при растворении аммиака в воде в результате протекания следующих обратимых процессов:

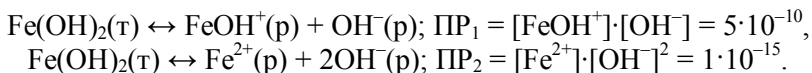


Все остальные основания – малорастворимые или практически нерастворимые в воде вещества – являются слабыми. Конечно, из-за малой растворимости их растворы являются очень разбавленными и поэтому происходит практически полная электролитическая диссоциация (закон разбавления Оствальда), но концентрация OH^- -ионов в растворах из-за малой растворимости оснований ничтожна. Утверждение некоторых авторов о том, что гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и другие подобные им малорастворимые и практически нерастворимые основания к

слабым основаниям не относятся, поскольку подвергаются полной электролитической диссоциации, неправильное, так как показателем силы электролита является не степень, а константа диссоциации.

Численные значения констант диссоциации большей части малорастворимых и практически нерастворимых оснований не определены. Но для некоторых из них они в химической литературе встречаются и свидетельствуют о том, что эти соединения являются слабыми электролитами.

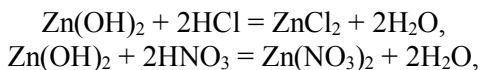
Константа диссоциации слабого основания характеризует равновесие между молекулами и ионами, находящимися в растворе. Вместе с тем, равновесие между ионами, находящимися в растворе и нерастворимым веществом, характеризуется произведением растворимости. Например, для гидроксида железа (II) выражения и численные значения ПР таковы:



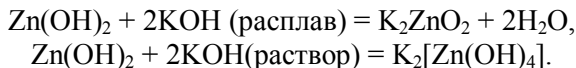
Из значений ПР_1 и ПР_2 можно вычислить молярную концентрацию ионов в насыщенном растворе гидроксида железа (II); для ионов FeOH^+ и OH^- она равна $2,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а для ионов Fe^{2+} — $1,6 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

1.4.3 Амфотерные основания

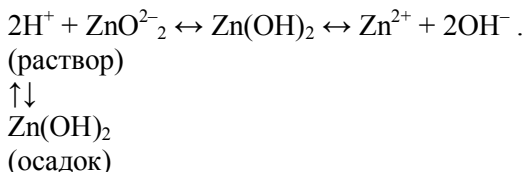
Многие малорастворимые и практически нерастворимые основания взаимодействуют с образованием соли и воды не только с кислотами, но и со щелочами (именно со щелочами, а не с любыми основаниями). Такие основания называются амфотерными (двойственными). Например, гидроксид цинка, взаимодействующий с кислотами:



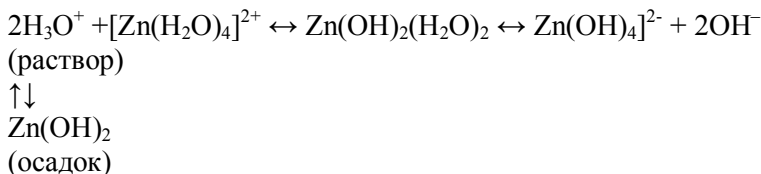
взаимодействует и со щелочами: с расплавленными щелочами он образует оксоцинкаты, а с растворами щелочей – комплексные гидроксоцинкаты:



Двойственная природа амфотерных оснований связана с тем, что в водных растворах они диссоциируют одновременно по типу основания и по типу кислоты. Например, схема равновесия (суммарного, учитывающего две ступени диссоциации) в растворе гидроксида цинка без учёта гидратации ионов следующая:



В действительности это равновесие является более сложным, т. к. происходит гидратация молекул и ионов:



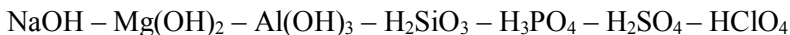
В общем случае тип диссоциации гидроксида зависит от сравнительной прочности и полярности связей Э – О и О – Н в его молекуле.

Рассмотрим простейший гидроксид, формула которого ЭОН. Если более полярна и менее прочна связь Э–О, то вещество диссоциирует по типу основания (I), а если связь О – Н, то по типу кислоты (II):



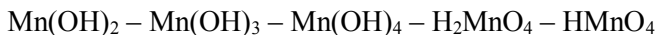
Полярность химической связи Э–О зависит от разности электроотрицательностей элемента Э и кислорода и поляризующего действия катиона Э⁺, а прочность этой связи – от радиуса катиона.

В периодах периодической системы увеличивается электроотрицательность элементов, и уменьшаются размеры их атомов, возрастает поляризующее действие катионов, а степень ионности их связи с кислородом Э–О уменьшается. В результате основные свойства гидроксидов ослабевают, а кислотные усиливаются. Например, в ряду:



кислотные свойства соединений усиливаются, а основные ослабевают.

Такая же закономерность наблюдается в изменении свойств гидроксидов, образованных одним и тем же элементом при увеличении его степени окисления. Например, в ряду:



кислотные свойства соединений усиливаются, а основные ослабевают.

В группах периодической системы электроотрицательность элементов уменьшается, размеры атомов увеличиваются, поляризующее действие катионов уменьшается, а степень ионности их связи с кислородом увеличивается. В результате кислотные свойства гидроксидов уменьшаются, а основные увеличиваются. Например, в ряду:



кислотные свойства соединений ослабевают, а основные усиливаются.

Существует разделение оснований на сильноамфотерные и слабоамфотерные. Но это разделение не имеет количественного критерия. К сильноамфотерным обычно относят те основания,

которые взаимодействуют с разбавленными растворами щелочей. Это $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и др. К слабоамфотерным относят те основания, которые взаимодействуют с концентрированными растворами и расплавами щелочей: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_3$, $\text{Au}(\text{OH})_3$ и др.

Количественным показателем амфотерности основания является значение константы его кислотной диссоциации. В принципе почти все основания, кроме щелочей, являются амфотерными, т. к. в их растворах установлено существование анионов, содержащих металл. Но значения константы кислотной диссоциации различных оснований отличаются на много порядков и поэтому концентрация анионов также отличается в тысячи раз. Предложено считать амфотерными те основания, константа кислотной диссоциации которых больше $1 \cdot 10^{-16}$ (порядок этой величины равен константе диссоциации воды) (Гуляницкий А.Н., Польша). В этом случае растворимость основания в одномолярном растворе щелочи составляет более 0,01 моль/л. Основания, константа кислотной диссоциации которых равна или менее $1 \cdot 10^{-16}$, предлагается считать неамфотерными (типичными).

В ионной теории амфотерность рассматривается только как свойство оснований. Соли рассматриваются как продукты взаимодействия кислот и оснований и как электролиты, которые в водных растворах диссоциируют на катионы металлов (или аммония) и анионы – кислотные остатки [3, 7].

1.5 Ионообменные реакции

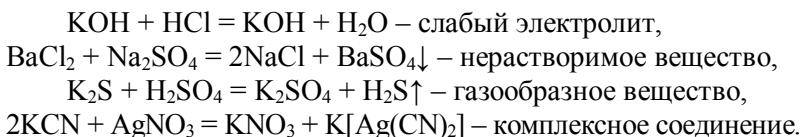
1.5.1 Типы ионообменных реакций

В растворах электролитов реакции осуществляются между ионами. Если такие реакции сопровождаются изменением степени окисления элементов, то они называются окислительно-восстановительными, а если степени окисления не изменяются, то ионообменными или, для краткости, ионными. К таким реакциям относятся взаимодействия кислот с основаниями (основно-

кислотные реакции), кислот и щелочей с солями, солей с солями, реакции гидролиза и комплексообразования.

Ионообменные реакции идут при обычной температуре с большой скоростью практически мгновенно. Это обусловлено очень низкой энергией активации, т. к. взаимодействие противоположных ионов или ионов с нейтральными молекулами требует небольшой избыточной энергии (энергии активации) только на разрушение непрочных гидратных оболочек.

Практически необратимо идут такие ионообменные реакции, в которых образуются слабые электролиты, осадки малорастворимых и практически нерастворимых веществ, газы, комплексные соединения. Например:

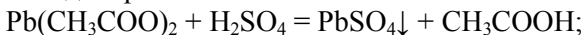


Кроме таких, довольно простых ионообменных реакций, часто встречаются более сложные реакции:

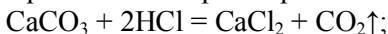
– образование слабого электролита и газообразного соединения одновременно:



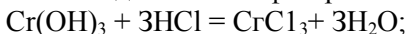
– образование нерастворимого соединения и слабого электролита одновременно:



– разложение нерастворимого вещества с образованием газа:



– взаимодействие амфотерных оснований с кислотами:



– взаимодействие амфотерных оснований со щелочами:

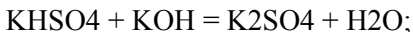


– взаимодействие некоторых нерастворимых оснований с аммиаком с образованием аммиокомплексных соединений:



гидроксид тетраамминмеди

– получение нормальных (средних) солей из кислых:



– получение нормальных (средних) солей из основных:



1.5.2 Уравнения ионообменных реакций

Уравнения ионообменных реакций, кроме обычного вида, записываются в ионном виде, в котором из него исключаются ионы, которые не связываются в молекулы слабых электролитов, нерастворимых веществ, газов или комплексных соединений. Ионные уравнения ценны тем, что точнее отображают сущность реакций. Обычно одно такое уравнение соответствует нескольким молекулярным.

Рекомендуется следующая последовательность составления ионных уравнений:

1. Записывается уравнение реакции в молекулярном виде.
2. Повторяется запись уравнения, но сильные электролиты представляются в виде тех ионов, на которые они диссоциируют с учётом их числа в формуле и коэффициента перед формулой вещества.
3. Из уравнения исключаются (сокращаются) «неработающие» ионы, после чего записывается ионное уравнение в окончательном, кратком виде.

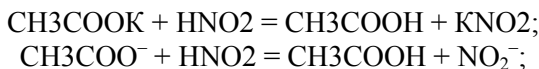
При составлении ионных уравнений необходимо уметь отличать сильные электролиты от слабых и знать, какие вещества при условиях протекания реакций являются газами. Необходимо также иметь «под рукой» таблицу растворимости веществ. При наличии опыта, второй этап составления ионного уравнения выполняется «в уме», т. е. после молекулярного уравнения сразу же записывается краткое ионное.

1.5.3 Направление ионообменных реакций

Во многих случаях направление самопроизвольного протекания ионообменной реакции не очевидно, но его можно определить с помощью несложных вычислений.

Если в реакции участвуют и образуются слабые электролиты, то по справочным значениям констант их диссоциации можно вычислить константу равновесия и таким образом определить направление реакции, не вычисляя энергию Гиббса реакции.

Рассмотрим в качестве примера взаимодействие ацетата калия (CH_3COOK) с азотистой (HNO_2) и циановодородной (HCN) кислотами. Запишем сначала уравнение реакции между CH_3COOK и HNO_2 в молекулярном и ионном виде и выражение для константы равновесия реакции, записанной в ионном виде:



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{HNO}_2]}.$$

Если правую часть выражения для константы равновесия умножить и разделить на одну и ту же величину – концентрацию катионов водорода $[\text{H}^+]$, то получаются константы диссоциации участвующих в реакции кислот, по которым можно вычислить константу равновесия:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{NO}_2^-] [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{HNO}_2] [\text{H}^+]} = \frac{K(\text{HNO}_2)}{K(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{5,1 \cdot 10^{-4}}{1,7 \cdot 10^{-5}} = 30.$$

Таким образом, более сильные кислоты вытесняют слабые из растворов их солей.

Подобным образом протекают реакции между сильными основаниями (щёлочами) и солями слабых оснований: щёлочи вытесняют слабые основания из растворов их солей.

Рассмотренные закономерности протекания различных ионообменных реакций сводятся к одному общему правилу: *ионообменные реакции протекают в таком направлении, при ко-*

тором осуществляется наиболее полное связывание ионов. Направление ионной реакции иногда зависит от концентрации раствора и температуры. Например, в системе:

1.6 Гидролиз

Гидролизом («гидро» – вода, «лиз» – разложение) называются реакции ионнообменного разложения веществ водой. Гидролиз возможен для различных неорганических и органических соединений, однако в неорганической химии он наиболее характерен для солей с ионными и солеобразных соединений с ковалентно-полярными связями.

1.6.1 Гидролиз солей

Причину и механизм гидролиза солей можно рассмотреть с позиций строения вещества и химической термодинамики.

Гидролиз является результатом поляризационного взаимодействия ионов соли с молекулами воды в их гидратных оболочках. Катионы, поляризуя молекулы воды, разрывают их по связи Н – ОН, присоединяют гидроксид-анионы, а катионы водорода остаются при этом в растворе. Анионы, наоборот, присоединяют катионы водорода, а в растворе остаются ОН⁻ - ионы. Появление в растворе ионов Н⁺ или ОН⁻ приводит к смещению равновесия диссоциации воды ($\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$) и изменению среды раствора.

С позиций химической термодинамики гидролизом солей являются реакции, обратные реакциям нейтрализации слабых кислот и оснований.

По типу гидролиза соли подразделяются на четыре группы:

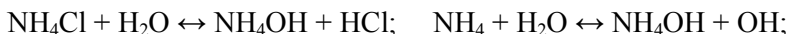
1. Соли, образованные сильными основаниями (щелочами) и сильными кислотами: NaCl, CaCl₂, KNO₃, Na₂SO₄, Ba(NO₃)₂ и т. д. Катионы и анионы этих солей имеют небольшие заряды и значительные размеры, поэтому их поляризующее действие на молекулы воды невелико, и взаимодействие ионов с водой прак-

тически не происходит. Следовательно, соли сильных оснований и сильных кислот гидролизу не подвергаются. В этом случае равновесие диссоциации воды практически не нарушается и растворы таких солей нейтральны ($\text{pH} \approx 7$).

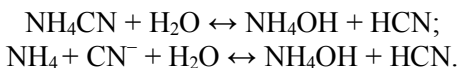
2. Соли, образованные сильными основаниями (щелочами) и слабыми кислотами: Na_2CO_3 , KCN , Na_2S , K_2SiO_3 , $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и т. д. Гидролиз этих солей идёт по аниону с образованием слабых кислот, и среда раствора становится щелочной ($\text{pH} > 7$), например:



3. Соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами: NH_4Cl , ZnCl_2 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и т. д. Гидролиз таких солей идёт по катиону с образованием слабого основания, а среда раствора становится кислотной ($\text{pH} < 7$), например:



4. Соли, образованные слабыми основаниями и слабыми кислотами: NH_4CN , $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, Cr_2S_3 и т. д. Такие соли гидролизуются по катиону и по аниону одновременно с образованием слабого основания и слабой кислоты, например:



Среда растворов этих солей зависит от силы образующихся основания и кислоты: если основание имеет большее значение константы диссоциации, то среда будет щелочной, а если кислота – то кислотной.

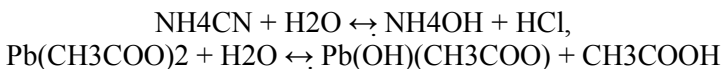
У солей, заряды ионов которых больше единицы, гидролиз протекает ступенчато. При этом на первой ступени образуются кислые (при гидролизе по аниону) или основные (при гидролизе по катиону) соли, которые могут подвергаться дальнейшему взаимодействию с водой. Однако вторая и последующие ступени гидролиза при обычных условиях выражены настолько слабо, что их можно не принимать во внимание.

Количественной характеристикой обратимого гидролиза солей являются константа гидролиза и степень гидролиза. Константа гидролиза – это константа равновесия обратимой реакции гидролиза; она обозначается K_z (г – «гидролиз») или K_h (h – «hidrolys»). Степень гидролиза α_z (или h) представляет собой отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул. Константа и степень гидролиза связаны между собой в соответствии с законом разбавления Оствальда.

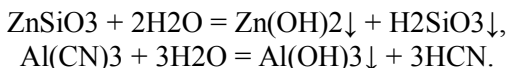
Если соль гидролизуеться только по катиону или только по аниону, то его косвенным количественным показателем является также водородный показатель: чем полнее идёт гидролиз, тем в большей степени рН отличается от числа 7 – водородного показателя нейтральной среды.

1.6.2 Необратимый гидролиз

Гидролиз солей может протекать необратимо. Некоторые считают, что если гидролиз соли идет одновременно по катиону и по аниону, то он необратим. Однако это не так. Например, такие соли, как NH_4NO_2 , NH_4CN , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, гидролизуются одновременно по катиону и по аниону, но их гидролиз обратим и при обычных условиях до конца не идет:



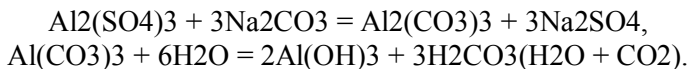
Гидролиз соли протекает необратимо, когда один или оба продукта гидролиза выводятся из реакции: выпадают в осадок или улетучиваются в виде газа, например:



Такие соли невозможно синтезировать в водном растворе. Например, при попытке получения карбоната алюминия взаимодействием растворов сульфата алюминия и карбоната натрия образуется не карбонат, а гидроксид алюминия:



Эту и другие подобные ей реакции можно объяснить протеканием необратимого гидролиза, образующегося в результате ионообменной реакции карбоната алюминия:



Но такое объяснение нельзя считать правильным, потому что образование карбоната алюминия не происходит. Здесь наблюдается взаимное усиление гидролиза каждой соли из-за нейтрализации кислоты, образующейся при гидролизе первой соли, щелочью, образующейся при гидролизе второй соли.

1.7 Новые теории кислот и оснований

Теории кислот и оснований – совокупность фундаментальных физико-химических представлений, описывающих природу и свойства кислот и оснований. Все они вводят определения кислот и оснований двух классов веществ, реагирующих между собой. Задача теории – предсказание продуктов реакции между кислотой и основанием и возможности её протекания, для чего используются количественные характеристики силы кислоты и основания. Различия между теориями лежат в определениях кислот и оснований, характеристики их силы и, как следствие в правилах предсказания продуктов реакции между ними. Все они имеют свою область применимости, каковые области частично пересекаются.

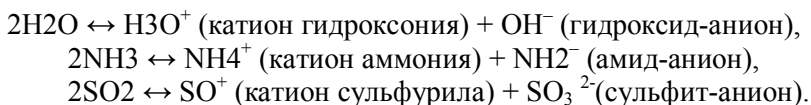
На основе современной теории кислот и оснований разработаны такие разделы химических наук, как химия водных и неводных растворов электролитов, рН-метрия в неводных средах, гомо- и гетерогенный кислотно-основный катализ, теория функций кислотности и многие другие [12–4].

Существуют соединения, которые не содержат H^+ -ионов, но проявляют свойства кислот (например, кислотные оксиды), и вещества, которые не содержат OH^- -ионов, но проявляют свой-

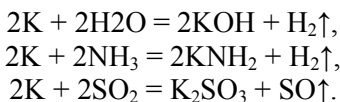
ства оснований (например, аммиак, гидразин). Свойства таких соединений ионная теория кислот и оснований не объясняет. Неприменима она и к неводным растворам, которые все шире применяются в химии. Поэтому в 20–30-е годы XX столетия были разработаны новые теории кислот и оснований – сольво-систем, протонная, электронная и др.

1.7.1. Теория сольвосистем

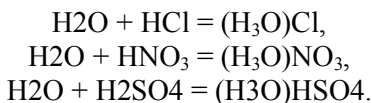
В начале XX века в качестве растворителей стали использовать кроме воды, жидкий аммиак, жидкий оксид серы (IV), жидкий фтороводород и др. При этом выявилось сходство процессов собственной диссоциации этих растворителей с диссоциацией воды, например:



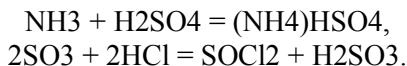
Аналогия просматривается и во многих химических реакциях воды и этих растворителей. Вода взаимодействует со щелочными металлами с образованием основания – соединения, содержащего анион (OH^-), который образуется при диссоциации воды. Другие растворители взаимодействуют со щелочными металлами также с образованием соединений, содержащих анион, образующийся при собственной диссоциации растворителя:



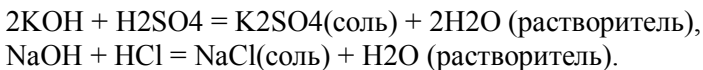
Кислоты в воде содержат катион гидроксония H_3O^+ , который образуется при диссоциации растворителя (воды):



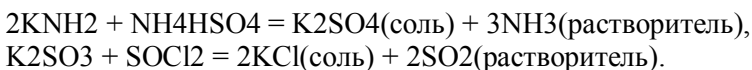
Кислоты в неводных растворителях также содержат катион, который образуется при собственной диссоциации растворителя:



В водных растворах продуктами реакций нейтрализации являются соли и растворитель (вода):



Аналогично, с образованием солей и растворителей протекают реакции нейтрализации в неводных растворителях:



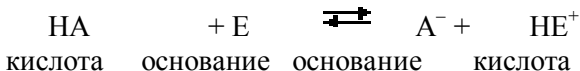
На основании этих аналогий была предложена теория сольвосистем (Е. Франклин, Г. Кэди, Г. Элсей) [12–14], согласно которой кислотой является вещество, которое содержит катион, характерный для растворителя, а основанием – вещество, которое содержит анион, характерный для растворителя. Теория сольвосистем расширяет рамки ионной теории на другие растворители, но не устраняет недостатков ионной теории.

Данная теория позволяет предсказывать кислотно-основные реакции в любых растворителях. Управление кислотно-основными процессами при помощи растворителя. Расширяет на неводные растворы понятие водородного показателя (рН) как концентрацию ионов лиония. Описывает основные свойства веществ, не содержащих групп ОН. Однако для многих задач теория слишком громоздкая.

1.7.2 Протонная теория

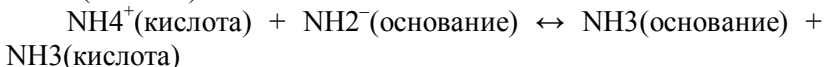
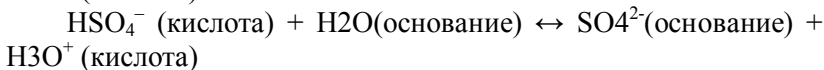
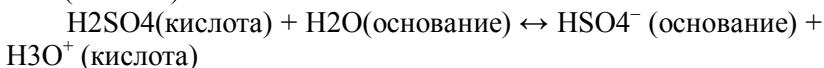
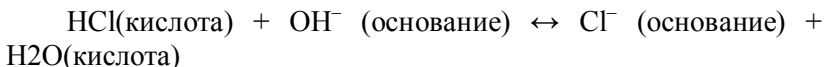
Современной теорией кислот и оснований является протонная теория Бренстеда-Лаури, которая объясняет проявление веществами кислотной или основной функции тем, что они

вступают в реакции протолиза – реакции обмена протонами (катионами водорода) H^+ (1923 г.):



По Бренстеду, кислотой является реагент, отдающий протон (донор протона), а основанием – принимающий протон (акцептор протона).

Реакция передачи протона от кислоты к основанию называется протолитической. Протолитическая реакция обычно обратима, причем в обратном процессе также передается протон, следовательно, продукты реакции тоже являются по отношению друг к другу кислотой и основанием, сопряженными с исходными реагентами, например:



Некоторые вещества, например вода и анионы многоосновных кислот, обладают свойствами и кислот, и оснований. Такие вещества в протонной теории называются амфолитами.

Сила кислот в протонной теории характеризуется константой кислотности, которая обозначается K_a («acidium» – кислота) или K_k (к – кислота), а сила оснований – константой основности, которая обозначается K_b («base» – основание) или K_o (о – основание). Для водных растворов значения K_k и K_o совпадают со значениями констант диссоциации кислот и оснований. В неводных растворах величины K_k и K_o зависят от свойств растворителя.

В протонной теории все растворители условно разделяются на две группы: апротонные и протонные. Первые (апротонные) не содержат в своем составе водорода, не обладают основно-

кислотными свойствами и не участвуют в реакциях протолиза. К ним относятся бензол, углеводороды, сероуглерод CS_2 , четыреххлористый углерод CCl_4 и др. Вторые (протонные) содержат в своем составе водород, являются участниками реакций протолиза и обладают собственными основно-кислотными свойствами.

Собственная диссоциация протонного растворителя называется ав-топротолизом, а константа равновесия этого процесса – константой автопротолиза, которая обозначается K_S («solvent» – растворитель). Для воды константа автопротолиза – это ионное произведение воды ($1 \cdot 10^{-14}$), у других растворителей константа автопротолиза больше (H_2SO_4 , HF , HCOOH , CH_3COOH , CH_3COOH) или меньше (NH_3 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), чем у воды.

В протонной теории важной характеристикой растворителя является сродство к протону, которое определяется энергией, выделяющейся при сольватации протона в данном растворителе. Чем больше сродство к протону, тем сильнее выражены основные свойства растворителя.

Растворители с большим сродством к протону (NH_3 , N_2H_4) называются протофильными; они легко присоединяют протоны. Растворители с незначительным сродством к протону (HNO_3 , HClO_4) называются протогенными; они легко отдают свои протоны. Растворители со средними значениями сродства к протону способны как присоединять, так и отдавать протоны. Они называются амфипротонными или амфолитами (H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

В теории Бренстеда протофильные растворители называются нивелирующими, а растворители с небольшим сродством к протону называются дифференцирующими. Эти названия объясняются особенностями их свойств [12–14].

Протонная теория объясняет основно-кислотные свойства значительно большего числа веществ, чем ионная теория; ионная теория кислот и оснований является лишь небольшой частью протонной теории. Но есть такие основно-кислотные реакции, в которых участвуют вещества, не содержащие водорода и в которых не происходит переноса протона от кислоты к основанию. Для объяснения таких реакций используется электронная теория кислот и оснований.

1.7.3 Электронная теория

В электронной теории (Дж. Льюис, 1923 г.) основанием является вещество, поставляющее электронные пары для образования химической связи (донор электронных пар), а кислотой – вещество, поставляющее свободные орбитали для образования этой связи (акцептор электронных пар) [12–14].

В электронной теории основно-кислотное взаимодействие заключается в образовании химической связи по донорно-акцепторному механизму. В продуктах этого взаимодействия электронная пара обеспечивает химическую связь между атомами основания и кислоты. Этим основно-кислотная реакция отличается от окислительно-восстановительной, в которой электрон (или несколько электронов) полностью передаются от восстановителя к окислителю.

Если основаниями Льюиса являются органические соединения, а кислотами Льюиса – неорганические соединения, то продукты их взаимодействия называются аддуктами, например $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OBF}_3$.

Электронная теория кислот и оснований имеет особо важное значение в химии комплексных соединений. С позиций электронной теории кислот и оснований комплексообразователи являются кислотами Льюиса, а лиганды – основаниями Льюиса. Таким образом, комплексное соединение является результатом кислотно-основной реакции.

Электронная теория Льюиса расширяет круг веществ, обладающих свойствами кислот и оснований, и объясняет механизм основно-кислотных реакций строением веществ. Но теория не имеет таких определенных количественных показателей, как протонная теория Бренстеда. В частности, она не имеет критерия, определяющего силу кислот и оснований Льюиса.

Таким образом, в теории Льюиса на основе электронных представлений было ещё более расширено понятие кислоты и основания. Кислота Льюиса – молекула или ион, имеющие вакантные электронные орбитали, вследствие чего они способны принимать электронные пары. Это, например, ионы водорода – протоны, ионы металлов (Ag^+ , Fe^{3+}), оксиды некоторых неме-

таллов (например, SO_3 , SiO_2), ряд солей (AlCl_3), а также такие вещества как BF_3 , Al_2O_3 . Кислоты Льюиса, не содержащие ионов водорода, называются апротонными. Протонные кислоты рассматриваются как частный случай класса кислот. Основание Льюиса – это молекула или ион, способные быть донором электронных пар: все анионы, аммиак и амины, вода, спирты, галогены.

1.7.4 Теория М.И. Усановича

Чаще всего для объяснения кислотных и основных свойств пользуются ионной, протонной и электронной теориями, однако есть еще несколько теорий. Наиболее значительной из них считается теория, предложенная российским химиком М.И. Усановичем (1939 г.), которую одни называют апротонной теорией, а другие – положительно-отрицательной теорией кислот и оснований.

Согласно этой теории «кислота – это частица, которая может отщеплять катионы, включая протон, или присоединять анионы, включая электрон. Основание – частица, которая может присоединять протон и другие катионы или отдавать электрон и другие анионы» (формулировка 1964 г.). В отличие от Льюиса Усанович в основе понятий «кислота» и «основание» использует знак заряда частицы, а не строение электронной оболочки.

По Усановичу в реакции гидролиза $\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ – вода, отдавая анион O^{2-} , является основанием, а триоксид серы, присоединяя этот анион – кислотой, аналогично в реакции: $\text{SnCl}_4 + 2\text{KCl} \leftrightarrow \text{K}_2\text{SnCl}_6$ – тетрахлорид олова, присоединяющий анионы хлора, выступает в роли кислоты. Таким образом, данная формулировка кислот и оснований позволяет отнести к кислотно-основным взаимодействиям и все окислительно-восстановительные реакции.

Теория Усановича фактически отменяет один из основополагающих принципов классической химии – представления о классах кислот и оснований: «кислоты и основания – это не классы соединений; кислотность и основность – это функции

вещества. Будет ли вещество кислотой или основанием, зависит от партнера» [12].

К недостаткам теории Усановича относят её слишком общий характер и недостаточно чёткую определённую формулировки понятий «кислота» и «основание», теория не описывает неионогенные кислотно-основные превращения, не позволяет делать количественные предсказания [14].

Таким образом, по теории Усановича, окислительно-восстановительные реакции являются частью основно-кислотных. Отмена устоявшейся классификации химических реакций привела к тому, что к теории Усановича химики относятся с некоторым недоверием, и она на практике редко используется.

Для более широкого кругозора полезно знать основные представления теории мягких и жёстких кислот и оснований.

В теории мягких и жестких кислот и оснований (МЖКО), выдвинутой Г. Пирсоном (1936 г.), классификация молекул, катионов и анионов на кислоты и основания проводится по механизму взаимодействия между ними, типу образующихся при этом химических связей и устойчивости соединений.

Общим признаком жестких кислот является то, что они могут быть только акцепторами электронов. К жестким кислотам относятся ионы H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и ряд других. Мягкими кислотами являются ионы и молекулы Cu^+ , Ag^+ , I^+ , Hg_2^{2+} , Brg_2 , I_2 , BH_3 и другие, для которых характерны большие размеры и небольшие заряды. Двухзарядные катионы d-элементов (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и др.) в теории МЖКО выступают как промежуточные кислоты, то есть они обладают свойствами как мягких, так и жестких кислот, а анионы Brg^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и другие – как промежуточные основания.

Основная закономерность теории МЖКО состоит в том, что жёсткие кислоты взаимодействуют и образуют прочные ионные соединения с жёсткими основаниями, а мягкие кислоты взаимодействуют с мягкими основаниями с образованием устойчивых ковалентно-полярных соединений.

По этой причине большинство d-элементов в природе находятся в составе сульфидов (ZnS , CdS , CuS , Cu_2S , NiS , CoS , HgS и т. д.), алюминий – в составе оксида, гидроксида и силика-

тов, а щелочные и щелочноземельные металлы – в составе солей (NaCl, KCl, CaCl₂, CaCO₃, MgCO₃ и т. д.).

Теорию МЖКО можно использовать при поиске и исследовании катализаторов. Например, металлы d-элементов VIII группы периодической системы (Pt, Pd, Rh, Ni), как мягкие кислоты, катализируют реакции с участием мягких оснований (H₂, CO).

Таким образом, изучение химии растворов и понятия раствора – как дисперсной системы на этом заканчивается и подробно рассматриваются химические силы, действующие на поверхности, т. е. химия поверхностных явлений.

ГЛАВА 2. ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Химия поверхностных явлений изучает химические силы, действующие на поверхности. В общем случае химия поверхности рассматривает свойства трех состояний вещества: твердого (Т), жидкого (Ж) и газообразного (Г) – и дает описание вещества как фазовой системы. Однако если два различных состояния (две фазы) мгновенно смешать, получается система, для описания которой требуется знание не только характеристик массы или объема составляющих фаз, но и свойств пограничной области между ними, т. е. границы раздела фаз, а этот вопрос является предметом изучения науки о поверхностных явлениях, которая включает в себя физику и химию поверхности. Так как граница раздела играет определяющую роль в коллоидных системах, химия поверхностных явлений для этих систем имеет важнейшее значение, но особенно она важна и более широко распространена в биологии, ведь живая клетка, например, содержит не только внешнюю мембранную систему, но и много других границ раздела между ее компонентами [15].

Обычно существует несколько типов границ раздела: Т/Т, Т/Ж, Ж/Ж, Т/Г, Ж/Г. Не реализуется только граница раздела Г/Г, т. к. газы полностью смешиваются друг с другом. Твердые тела или жидкости могут образовывать стабильные границы раздела. Граница раздела Т/Т хорошо известна в геологических образованиях типа гранита, а также в металлургии. Граница раздела Ж/Ж существует в эмульсиях, которые приобретают все возрастающее значение в приготовлении пищевых продуктов и медицинских препаратов. Граница раздела Т/Ж имеет фундаментальное значение для стабильности многих коллоидных дисперсных систем, универсальный характер которых делает ее важной в более широком смысле. Так, знание свойств границы раздела Т/Ж, а также Т/Г имеет решающее значение для развития представлений о гетерогенном катализе (см. ниже). Примером практического использования химии поверхностных явлений на границе раздела Т/Г является каталитический нейтрализатор выхлопных газов автомобильного двигателя. Граница раздела Ж/Г имеет важное практическое значение вследствие ее широкого

распространения, а также теоретическое значение, поскольку ее рассмотрение на молекулярном уровне служит моделью развития представлений и о других границах раздела.

2.1 Классификация поверхностных явлений и дисперсных систем. Основные пути развития коллоидной химии

2.1.1 Классификация поверхностных явлений

Поверхностные явления принято классифицировать в соответствии с объединенным уравнением первого и второго начал термодинамики, в которое входят основные виды энергии. Для любой гетерогенной системы его можно записать в следующем виде, уравнение 10:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq. \quad (10)$$

Это уравнение показывает приращение энергии Гиббса через алгебраическую сумму приращений других видов энергии. Очевидно, что поверхностная энергия способна переходить в следующие виды энергии: энергия Гиббса, теплота, химическая энергия, механическая энергия, электрическая энергия.

Превращение поверхностной энергии в один из перечисленных видов энергии соответствует определенным поверхностным явлениям, таким как изменение реакционной способности при изменении дисперсности, адгезия и смачивание, капиллярность, адсорбция, электрические явления.

2.1.2 Классификация дисперсных систем

2.1.2.1 Классификация по агрегатному состоянию

В дисперсных системах принято называть диспергированное вещество дисперсной фазой (ДФ), а среду, в которой оно распределено-дисперсионной средой (ДС). Как правило, дисперсная фаза дискретна, а дисперсионная среда непрерывна.

В зависимости от агрегатного состояния все дисперсные системы можно подразделить на 9 типов (табл. 1). Сокращенно тип записывают в виде дроби с индексом (первая буква названия состояния) дисперсной фазы в числителе, и с индексом дисперсионной среды – в знаменателе.

Таблица 1
Типы дисперсных систем

Дисперсионная среда	Дисперсионная фаза	Обозначение системы	Тип системы	Некоторые примеры
Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые коллоидные растворы	Минералы, некоторые сплавы (самородки, сталь, чугун)
	Жидкая	Ж/Т	Пористые тела, капиллярные системы, гели	Адсорбенты, почвы, влажные грунты, некоторые минералы (опал, жемчуг)
	Газообразная	Г/Т	Пористые и капиллярные системы, ксерогели	Пемза, силикагель, алюмогель, активные угли
Жидкая	Твердая	Т/Ж	Золи, суспензии	Дисперсии (взвеси) в природных водах, золи металлов, бактерии
	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии	Молоко, смазки, сырая нефть
	Газообразная	Г/Ж	Пены, газовые эмульсии	Мыльная пена
Газообразная	твердая	Т/Г	Аэрозоли (пыли, дымы)	Порошки, табачный дым, угольная пыль
	Жидкая	Ж/Г	Аэрозоли (туманы)	Туман, кучевые облака, тучи
	Газообразная	Г/Г	Системы с флуктуацией плотности	Атмосфера

Необходимое условие образования дисперсной системы – ограниченная растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде. Так, системы Г/Г обычно не фигурируют в классификации из-за неограниченной взаимной растворимости газов. Однако флуктуации плотности в гомогенной газовой системе, несмотря на короткое время жизни, представляют собой гетерогенные образования со свойствами дисперсной фазы. Дефекты решеток реальных кристаллов, достигающих коллоидных размеров, также являются дисперсной фазой [15, 16].

2.1.2.2 Классификация по структуре

Все дисперсные системы можно разделить на два класса:

1. свободнодисперсные, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться (суспензии, эмульсии, золи, в том числе аэрозоли).

2. связнодисперсные, в которых одна из фаз не перемещается свободно, поскольку структурно закреплена. К ним относятся капиллярно-пористые тела, называемые часто диафрагмами или капиллярными системами: мембраны, гели и студни, пены, твердые растворы.

2.1.2.3 Классификация по дисперсности

Коллоидные системы – системы, размер частиц дисперсной фазы в которых составляет 10^{-7} – 10^{-9} м. Коллоидные системы характеризуются гетерогенностью, т. е. наличием поверхностей раздела фаз и очень большим значением удельной поверхности дисперсной фазы. Это обуславливает значительный вклад поверхностной фазы в состояние системы и приводит к появлению у коллоидных систем особых, присущих только им, свойств.

Размеры частиц или пор позволяют подразделить дисперсные системы на:

1. ультрамикрогетерогенные (высокодисперсные) с размерами от 1 до 1000 нм (от 10^{-7} до 10^{-4} см);

2. микрогетерогенные (тонкодисперсные) с размерами от 1 мкм до 10 мкм (от 10^{-4} до 10^{-3} см);

3. грубодисперсные с размерами больше 10^{-3} см.

Частицы с размерами меньше 1 нм (10^{-7} см) не относятся к коллоидным и образуют истинные растворы молекулярные или ионные. Высокодисперсные системы часто называют коллоидными. В современной литературе такие системы чаще называют золями.

Пористые тела и капиллярные системы классифицируют согласно М.М. Дубинину на микропористые с размерами пор до 2 нм, переходнопористые – от 2 до 200 нм и макропористые – выше 200 нм.

Как уже упоминалось выше, молекулы или атомы, находящиеся на межфазной поверхности являются, «особенными», отличными по своему энергетическому состоянию от молекул (атомов) внутри фазы. Особенности молекул должны обладать избыточной свободной энергией. Доля особенных молекул с диспергированием будет возрастать. Например, для кубической частицы с длиной ребра 10^{-4} см, на котором помещается ≈ 5000 молекул (принимая размер молекулы 0,2 нм), доля особенных молекул составит $\approx 0,1$ %, но для частицы с длиной ребра 2 нм ($2 \cdot 10^{-7}$ см), на котором помещается ≈ 10 молекул, доля особенных частиц составит уже около половины всех молекул или атомов. Конечно, при дальнейшем диспергировании эта доля начнет уменьшаться, поскольку особенными (отличными от других) будут уже молекулы, находящиеся в глубине фазы. Наконец, особенных молекул не будет совсем. Например, у кубика, состоящего из 8 молекул (атомов).

Следовательно, зависимость доли особенных молекул, удельной поверхности $s_{уд}$ и поверхностной энергии U^s от дисперсности выражается кривой с максимумом. Неограниченное диспергирование гетерогенной системы переводит ее в однородную [15].

Выше сказанное, дает основу для определения границ коллоидного состояния. В качестве нижней границы области размеров принято гармоничное соотношение между поверхностью и объемом, отвечающее доле особенных частиц вблизи миниму-

ма кривой, что дает размер ≈ 1 нм. Верхней границей можно считать ту, где доля особенных молекул еще отличима от нуля и может быть экспериментально обнаружена по изменению свойств, связанных с особенными молекулами. Например, захват молекул из жидкой или газообразной фазы может быть еще аналитически определен. Если считать, что в настоящее время изменения, составляющие 0,1 %, лежат за пределами ошибок опыта, то мы придем к значению 1 мкм (1000 нм).

В табл. 2 приведены некоторые примеры дисперсных систем с указанием наибольшего размера частиц дисперсной фазы.

Таблица 2

Примеры дисперсных систем и размеры частиц

<i>Дисперсная система</i>	<i>Размер частиц</i>
Грунты песчаные	>50 мкм
Грунты пылеватые	1-50 мкм
Эритроциты крови человека	7 мкм
Кишечная палочка	3 мкм
Вирус гриппа	100 нм
Золь Au (синий)	50 нм
Муть в природных водах	10-100 нм
Дым (древесный уголь)	30-40 нм
Золь Au (красный)	20 нм
Вирус ящера	10 нм
Молекула гликогена	10 нм
Золь Au (зародышевый)	3 нм
Тонкие поры угля	1-10 нм

2.1.2.4 Классификация по межфазному взаимодействию

Взаимодействие между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой за счет межмолекулярных сил протекает всегда, но степень его проявления может быть разной.

В зависимости от этого дисперсные системы могут быть лиофильными или лиофобными. Для первых характерно сильное межмолекулярное взаимодействие частиц дисперсной фазы

со средой, а для вторых – слабое. Это взаимодействие приводит к образованию сольватных (гидратных в случае воды) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы, и, как в обычных растворах, называется сольватацией (гидратацией).

Лиофильные системы термодинамически устойчивы ($\Delta G \leq 0$) и характеризуются самопроизвольным диспергированием. Оно возможно при условии, что возрастание свободной энергии Гиббса ΔG , связанное с увеличением поверхности при диспергировании, компенсируется уменьшением энтальпии в процессе сольватации и ростом энтропии системы за счет поступательного движения образующихся частиц. Так мыла, многие глины (например, бентонитовая) самопроизвольно «распускаются» в воде, а высокомолекулярные соединения растворяются в «хорошем» (т. е. хорошо взаимодействующим с ним) растворителе до отдельных молекул. Системы, в которых самопроизвольного диспергирования не происходит, могут быть названы лиофобными, но лиофилизированными в той или иной степени.

2.1.2.5 Классификация по фазовой различимости. Суспензии и молекулярные коллоиды

Полимеры и высокомолекулярные соединения (ВМС) и их растворы занимают особое место в коллоидно-химической классификации. Растворы ВМС, являясь истинными растворами, обладают в то же время многими признаками коллоидного состояния. При самопроизвольном растворении ВМС диспергируются до отдельных макромолекул, образуя гомогенные, однофазные, устойчивые и обратимые системы, принципиально не отличающиеся от обычных молекулярных растворов. Однако размеры этих макромолекул являются гигантскими по сравнению с размерами обычных молекул и соизмеримы с размерами коллоидных частиц (табл. 2).

Дисперсные системы могут быть разделены на два основных класса:

1. суспензоиды – высокодисперсные гетерогенные системы (лиофильные или лиофобные), частицы которых представляют собой агрегаты атомов или молекул, отделенные четко различной физической границей раздела фаз от окружающей среды;

2. молекулярные коллоиды – гомогенные однофазные системы, устойчивые и обратимые, образующиеся самопроизвольно, с отдельными сольватированными макромолекулами в качестве кинетических единиц. Размеры макромолекул (хотя бы в одном измерении) относятся к коллоидной области дисперсности.

2.1.2.6 Основные пути развития коллоидной химии

Основные направления современной коллоидной химии:

- Термодинамика поверхностных явлений.
- Изучение адсорбции ПАВ.
- Изучение образования и устойчивости дисперсных систем, их молекулярно-кинетических, оптических и электрических свойств.
- Физико-химическая механика дисперсных структур.
- Разработка теории и молекулярных механизмов процессов, происходящих в дисперсных системах под влиянием ПАВ, электрических зарядов, механического воздействия и т. п.

Поскольку дисперсное состояние материи универсально и объекты изучения коллоидной химии весьма разнообразны, коллоидная химия тесно связана с физикой, биологией, геологией, почвоведением, медициной и др.

На территории СНГ наиболее мощное изучение коллоидной химии осуществляется в Институте коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАНУ (Киев). Основные результаты публикуются в научном журнале «Коллоидный журнал».

2.2 Термодинамика и строение поверхностного слоя. Основные термодинамические параметры поверхностного слоя

2.2.1 Основы термодинамического описания поверхностных явлений. Геометрические параметры

Удельная поверхность тела определяется отношением площади его поверхности S_n между фазами к объему тела V , формула 11:

$$s_{y\partial} = \frac{S_n}{V}. \quad (11)$$

Это соотношение будет определять и удельную поверхность дисперсной системы. Общая площадь поверхности между фазами может быть отнесена как к дисперсной фазе, так и к дисперсионной среде. Обычно при определении удельной поверхности ее относят к объему дисперсной фазы. Формула 11 справедлива для систем с частицами разных и одинаковых размеров.

Дисперсные системы с одинаковыми по размеру частицами называются монодисперсными, а с неодинаковыми – полидисперсными [17, 18].

Если общие поверхность и объем дисперсной фазы монодисперсной системы выразить через поверхность и объем отдельных частиц, то число частиц будет входить и в числитель и в знаменатель выражения 11. Поэтому удельную поверхность монодисперсной системы можно определить, зная только размер отдельной частицы.

Для систем кубически частиц с размером ребра a и сферических диаметром d имеем, уравнение 12:

$$s_{y\partial} = \frac{S_{1,2}}{V} = \frac{6a^2}{a^3} = \frac{6}{a}, \quad s_{y\partial} = \frac{S_{1,2}}{V} = \frac{\pi d^2}{(\frac{1}{6}\pi d^3)} = \frac{6}{d} \quad (12)$$

или в общем виде можно записать, формула 13:

$$s_{y\partial} = k \cdot D, \quad (13)$$

где k – коэффициент формы частиц, D – дисперсность.

Из уравнения 13 следует, что удельная поверхность дисперсной системы прямо пропорциональна дисперсности и обратно пропорциональна размеру частиц. Часто удельную поверхность относят к массе дисперсной фазы, и тогда необходимо учитывать плотность вещества, уравнение 14:

$$s_{y\phi} = \frac{S_{1,2}}{m} = \frac{S_{1,2}}{V\rho}, \quad (14)$$

где $S_{1,2}$ – площадь межфазной поверхности, V – объем дисперсной фазы, ρ – плотность вещества.

Изменение удельной поверхности с изменением дисперсности существенно зависит от формы частиц, например:

$$\text{для пленки} \quad s_{y\phi} = \frac{S_{1,2}}{V} = \frac{2A^2}{A^2 a} = \frac{2}{a} = 2D;$$

$$\text{для бруска} \quad s_{y\phi} = \frac{S_{1,2}}{V} = \frac{4Aa}{Aa^2} = \frac{4}{a} = 4D;$$

$$\text{для куба} \quad s_{y\phi} = \frac{S_{1,2}}{V} = \frac{6a^2}{a^3} = \frac{6}{a} = 6D.$$

2.2.2 Термодинамические функции поверхностного слоя

Средние по времени значения равнодействующей силы взаимодействия молекулы в глубине жидкой фазы с окружающими молекулами равны нулю вследствие симметрии силового поля. На границе раздела с газом силы взаимодействия поверхностных молекул с жидкой фазой больше, чем с газообразной, поэтому равнодействующая сил направлена по нормали к поверхности в сторону жидкой фазы. Процесс увеличения площади поверхности (при постоянном объеме) выводит молекулы из объемной фазы в поверхностный слой, совершая при этом работу против межмолекулярных сил. Эта работа в изотермических условиях равна увеличению свободной поверхностной энергии. Аналогично работа разрыва связей при дроблении твердого те-

ла, сопровождающаяся увеличением площади межфазной поверхности, приводит к увеличению свободной энергии.

Для трактовки поверхностной энергии и других термодинамических величин применяют методы: избыточных величин Гиббса и «слоя конечной толщины», оперирующий не избыточными, а полными значениями параметров поверхностного слоя. Поверхностный слой в обоих методах рассматривается как тонкий, но трехмерный.

Рассмотрим метод избыточных величин. Гиббс называет поверхностный слой поверхностью разрыва, определяя ее следующим образом: поверхность разрыва – неоднородный тонкий слой, разделяющий объемные фазы и обладающий, следовательно, конечной толщиной и объемом.

В дальнейшем термины «поверхность разрыва» и «поверхностный слой» будут применяться как тождественные, отдавая предпочтение второму, как более наглядному.

Рассмотрим две объемные соприкасающиеся фазы α и β (рис. 5). Фаза – это гомогенная система, однородная по свойствам во всех точках в отсутствие полей. При наличии внешнего поля она может быть неоднородной, например, атмосфера. Фаза характеризуется определенной функциональной зависимостью между параметрами состояния – «законом фазы» (фундаментальном уравнении), учитывающем все поля. Неоднородность фазы имеет макроскопические масштабы и в малом элементе объема ею всегда можно пренебречь, тогда как в поверхностном слое свойства претерпевают резкие изменения на расстояниях молекулярного порядка.

Пусть закон фазы α распространяется вплоть до поверхности AA', а фазы β – до BB'. между AA' и BB' в поверхностном слое свойства меняются непрерывно и вместе с тем как бы скачком. Рассмотрим какое-нибудь свойство, характеризующееся интенсивным параметром (например, концентрацию), которое в реальной системе может изменяться любым образом.

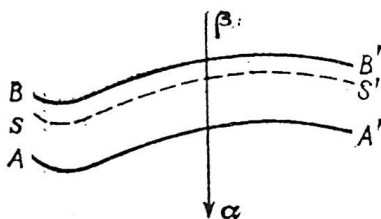


Рис. 5. Схема поверхностного слоя между двумя объемными фазами

Определение характера изменений параметров в поверхностном слое — одна из важнейших задач коллоидной химии [4, 15].

Практически всегда можно сблизить AA' и BB' так, чтобы расстояние между ними, т. е. толщина поверхностного слоя δ , будет много меньше радиуса кривизны поверхности, и, следовательно, AA' и BB' окажутся тождественными по форме и значению при $\delta = \text{const}$. В этом случае размеры поверхностного слоя характеризуются его площадью s . Для определения параметров поверхностного слоя необходимо знать величину δ . Однако положение поверхностей AA' и BB' трудно определить точно, т. к. поверхностный слой переходит в объемную фазу непрерывно и его свойства идентичны свойствам, строго говоря, лишь при бесконечном удалении от поверхности раздела. Поэтому δ можно рассматривать как такое расстояние, на котором отклонение локальных свойств от их эффективных значений в объемной фазе становится несущественным. Определение δ осложняется еще и тем, что отдельные свойства могут изменяться вдоль нормали по различным законам.

Учитывая асимптотический характер приближения, целесообразно определять δ как расстояние вдоль нормали между двумя точками, в каждой из которых исследуемый параметр отклоняется на заданное значение (например, 1 %) от его значения в соответствующей объемной фазе. Найденная таким образом, толщина является объективной, несмотря на известную относительность (например, для вязкости она может быть иной, чем для плотности).

Чтобы исключить неопределенность определения δ , Гиббс предложил следующую систему построения термодинамики поверхностного слоя. Проведем, согласно Гиббсу, в области поверхностного слоя, двумерную (лишенную толщины) поверхность ss' (рис. 5), названную Гиббсом разделяющей и определенную следующим образом: «Разделяющая поверхность – геометрическая поверхность, воспроизводящая форму поверхности разрыва и располагающаяся параллельно последней». Выбор точного положения этой поверхности будет приведен ниже.

Представим себе теперь идеализированную систему, в которой каждая из интенсивных величин имеет характерные для данной объемной фазы значения вплоть до ss' , и сравним ее с реальной системой. Тогда разности между соответствующими экстенсивными величинами в реальной и идеализированной системах есть поверхностные избытки. Посредством таких избытков выражаются все экстенсивные параметры в методе Гиббса. Например, состав поверхностного слоя определяется избыточным числом молей компонентов n_i^s (индекс s обозначает поверхностный слой).

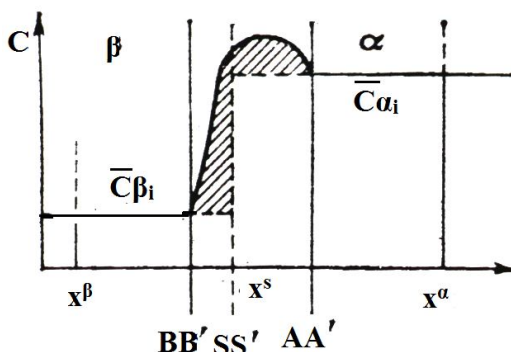


Рис. 6. Изменение концентрации в поверхностном слое для реальной и идеализированной систем α_i $C\beta_i$ x^s x^α x^β

Для нахождения n_i^s рассмотрим изменение концентрации i -го компонента вдоль нормали, направленной из фазы β в фазу α

(рис. 6). Пусть оно выражается кривой $c_i(x)$, выходящей на постоянные значения $\bar{c}_i^{-\alpha}$ и $\bar{c}_i^{-\beta}$ в глубине фазы (в отсутствие внешнего поля). В идеализированной системе функция $c_i(x)$ представлена двумя прямыми, доходящими до ss' . Ограничим объемы фаз произвольными значениями x^α и x^β и обозначим абсциссу ss' и x^s . Тогда состав поверхностного слоя выразится (учитывая, что $dV=sdx$ и $dn=cdV$) следующим образом, уравнение 15:

$$n_i^s = s \int_{x^\beta}^{x^\alpha} c_i dx - s [\bar{c}_i^{-\beta} (x^s - x^\beta) + \bar{c}_i^{-\alpha} (x^\alpha - x^s)]. \quad (15)$$

Таким образом, состав поверхностного слоя определяется через величины n_i^s – избытки числа молей i -го компонента в реальной системе (первый член правой части выражения 15), по сравнению с идеализированной (второй член), т. е. такой. Где объемные фазы представляются протяженными вплоть до общей разделяющей поверхности.

Для описания состава поверхностного слоя независимо от его площади целесообразно ввести удельную величину, формула 16:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{s}, \quad (16)$$

имеющую смысл избыточной концентрации или плотности избытка массы i -го компонента в поверхностном слое (в моль/м²) она равна заштрихованной площади между двумя кривыми на рис.6 величину Γ_i называют *абсолютной адсорбцией i -го компонента*.

Аналогично, в виде избытков выражаются и все термодинамические функции поверхностного слоя. Так, например, U^s определяется как разность между ее значениями в реальной и идеализированной системах: $U^s = U - (U^\alpha + U^\beta)$; $U = U^\alpha + U^\beta + U^s$.

В общем случае для системы, состоящей из α объемных фаз и s поверхностных слоев, уравнение 17:

$$U = \sum_{\alpha} U^\alpha + \sum_s U^s \quad (17)$$

Достоинство такого описания поверхностного слоя – отсутствие необходимости уточнения его границ.

Таким образом, поверхностное натяжение есть частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при постоянных соответствующих параметрах.

Метод слоя конечной толщины разработан главным образом голландскими учеными [15–17]. В нем оперируют не избыточными, а полными значениями всех функций в объеме V^s поверхностного слоя. Это приводит к более сложным формулировкам, а также к неопределенности в выборе его границ. В то же время все величины при таком подходе приобретают более ясный физический смысл. Этот метод становится в настоящее время все более привлекательным, так как, включая параметр δ , он позволяет находить эту величину, что весьма важно для коллоидной химии.

2.3 Адсорбция и поверхностное натяжение. Образование двойного электрического слоя. Строение мицеллы. Суспензионный эффект

2.3.1 Адсорбция. Виды адсорбции

Сорбция (от лат. sorbeo – сгущать) – это изменение (как правило, увеличение) концентрации компонента либо у поверхности раздела фаз (адсорбция), либо в объеме одной из фаз (абсорбция).

Поверхностная сорбция или адсорбция – одно из важнейших сорбционных явлений. Адсорбцией называется изменение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой, отнесенное к единице поверхности или наибольшее значение имеет адсорбция на поверхности твердых тел. Адсорбция газов или компонентов жидкого раствора твердым телом внешне выглядит как поглощение в объеме пор. Однако при этом не происходит внедрения сорбируемого вещества

внутри соседней фазы, происходит лишь накопление его у поверхности, то есть у границы раздела фаз.

Несмотря на то, что адсорбция протекает на границе раздела фаз, принято более плотную фазу (фазу, определяющую форму поверхности) называть адсорбентом. Адсорбент может быть твердым и жидким. Вещество, которое изменяет концентрацию и поэтому обычно находится в газообразной или жидкой фазе называется адсорбатом.

Для количественного описания адсорбции используются в основном две величины. Одна измеряется количеством или массой адсорбата, т.е. числом молей или граммов, приходящихся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента. Эту величину принято обозначать буквой A (метод слоя конечной толщины). Другая величина – это Γ гиббсовская адсорбция. взаимосвязь между ними представлена на рис. 7.

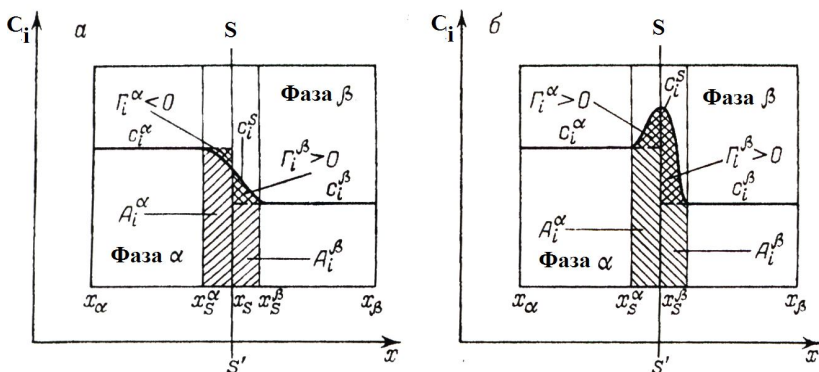


Рис. 7. Величины адсорбции A и Γ и связь между ними

Рисунок 7 иллюстрирует обе величины адсорбции и их различие. На нем величина A соответствует всей заштрихованной площади под кривой профиля концентрации в поверхностном слое, а величина Γ составляет площадь с двойной штриховкой.

Легко показать, что:

$$A_i = \Gamma_i + c_i \delta \quad (18)$$

где δ – толщина поверхностного слоя.

Это уравнение отражает физический смысл величин A и Γ и различия между ними. Однако его нельзя использовать для определения величин адсорбции по экспериментальным данным, поскольку неизвестны объем поверхностного слоя и его толщина [18].

Если ввести среднюю концентрацию компонента в поверхностном слое ($\bar{c}_i^s$), то (уравнение 19):

$$\Gamma_i = \frac{V^s (\bar{c}_i^s - c_i)}{s} \quad (19)$$

Для получения необходимого соотношения, составим балансное уравнение относительно молей адсорбата до и после адсорбции:

$$Vc_0 = V^v c_i + V^s \bar{c}_i^s \quad (20)$$

Подставим в выражение 19 $V^s \bar{c}_i^s$ из 20:

$$\Gamma_i = \frac{V^s \bar{c}_i^s - V^s c_i}{s} = \frac{Vc_0 - V^v c_i - V^s c_i}{s} \quad (21)$$

так как $V^v + V^s = V$, то (уравнение 22):

$$\Gamma_i = \frac{Vc_0 - (V^v + V^s)c_i}{s} = \frac{V(c_0 - c_i)}{s} \quad (22)$$

Все величины, входящие в уравнение 22, можно определить экспериментально. Это выражение широко используется для определения гиббсовской адсорбции. Величину A определить значительно сложнее. Если концентрация адсорбата в поверхностном слое значительно больше, чем в объеме, то $A \approx \Gamma$. в этом случае для определения A также используют уравнение 22.

При установлении адсорбционного равновесия в системе количество адсорбируемого вещества в поверхностном слое находится в определенной зависимости от концентрации или парциального давления пара этого компонента в объеме и температуре. Согласно правилу фаз Гиббса число степеней свободы равно:

$$C=K-\Phi+2 \quad (23)$$

где C – число степеней свободы, K – число независимых компонентов, Φ – число фаз, 2 – два параметра: температура и давление.

В простейшем варианте адсорбции из газовой фазы система состоит из адсорбента и газа – адсорбата. Для этой системы число степеней свободы по 23 будет равно 2 ($\Phi=2$, $K=2$).

Таким образом, любой из параметров системы однозначно может быть определен как минимум через два других параметра. Для случая адсорбции, как видно из приведенных выше примеров, этими параметрами могут быть концентрация (давление) адсорбата и температура. Относительно величины адсорбции A уравнение состояния адсорбционной системы имеет следующий общий вид:

$$A=f(c, T) \text{ или } A=f(p, T) \quad (24)$$

где c и p соответственно равновесная концентрация и парциальное давление адсорбата; T – температура.

Из соотношений 24 следует, что возможны три вида зависимости величины адсорбции от параметров системы:

1. Зависимость величины адсорбции от концентрации или парциального давления вещества при постоянной температуре называется *изотермой адсорбции*:

$$A=f_T(c) \text{ или } A=f_T(p) \quad (25)$$

2. Зависимость величины адсорбции от температуры при постоянстве концентрации называется *изопикной адсорбции*, а от давления – *изобарой*:

$$A=f_c(T) \text{ или } A=f_p(T) \quad (26)$$

3. Зависимость концентрации или парциального давления вещества в объеме от температуры при постоянной величине адсорбции называется *изостерой адсорбции*, уравнение 27:

$$c=f_A(T) \text{ или } p=f_A(T) \quad (27)$$

Наиболее распространенной зависимостью, получаемой экспериментально, является изотерма, поскольку постоянство температуры обеспечить проще. Другие две зависимости обыч-

но получают графически из серии изотерм, полученных при разных температурах, что показано на рис.8.

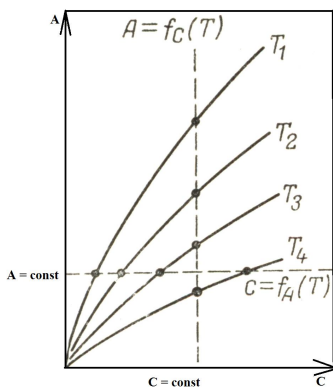


Рис. 8. Построение изостер и изопикн по изотерме адсорбции

Изотерма, изопикна, изостера математически связаны между собой. Из уравнения 27 следует, что полный дифференциал от величины A можно выразить, уравнение 28:

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial c} \right)_T dc + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_c dT \quad (28)$$

Если принять величину A постоянной, то:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial c} \right)_T (\partial c)_A + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_c (\partial T)_A = 0 \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial c} \right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_A + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_c = 0 \quad (29)$$

умножив обе части последнего соотношения на $\left(\frac{\partial T}{\partial A} \right)$ получим,

30:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial c} \right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_A \left(\frac{\partial T}{\partial A} \right)_c = -1 \quad (30)$$

Частные производные в этом выражении представляют собой изотерму, изостеру и изопикну, соответственно, а само вы-

ражение 30 представляет дифференциальное соотношение между ними. Оно позволяет найти любую из производных, если известны остальные. Можно определить знаки этих производных.

Производная $\left(\frac{\partial A}{\partial c}\right)_T$ всегда положительна, так как химический

потенциал и активность адсорбата с установлением равновесия выравниваются по всей системе. С увеличением концентрации (давления) адсорбата в объеме растет его концентрация и в поверхностном слое, т.е. величина A . Следовательно, две другие производные имеют разные знаки. Отметим, что на аналогичных зависимостях для гиббсовской адсорбции Γ могут наблюдаться максимумы и минимумы.

Уравнение состояния адсорбционной системы можно записать и относительно поверхностного натяжения, уравнение 31:

$$\sigma = f(c, T) \text{ или } \sigma = f(p, T) \quad (31)$$

Тогда дифференциальное соотношение будет иметь вид, уравнение 32:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_\sigma \left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_c = -1 \quad (32)$$

Из сравнения приведенных выше уравнений, видно, что имеется четко выраженная связь между величиной адсорбции и поверхностным натяжением.

2.3.2 Адсорбция на однородных поверхностях.

Фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса

Как уже указывалось выше, при адсорбции происходит перераспределение компонентов между объемными фазами и поверхностным слоем, что влечет за собой изменение их химических потенциалов.

Используем метод, предложенный Гиббсом [17,18], и запишем для поверхностного слоя уравнение 33:

$$dU = TdS^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (33)$$

Это дифференциальное уравнение однородно и первой степени относительно экстенсивных величин, стоящих под знаком дифференциала. Согласно теореме Эйлера, такое уравнение можно интегрировать при постоянных значениях коэффициентов (интенсивных величин), уравнение 34:

$$U^s = TS^s + \sigma s + \mu_i n_i^s \quad (34)$$

Дифференцируя выражение 34, получим:

$$dU^s = TdS^s + S^s dT + \sigma ds + s d\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^s + \sum_i n_i^s d\mu_i \quad (35)$$

и вычитая из выражения 35 уравнение 34, находим:

$$S^s dT + s d\sigma + \sum_i n_i^s d\mu_i = 0 \quad (36)$$

Разделив обе части на s и ограничиваясь только изотермическими процессами ($T=\text{const}$), получим фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса, уравнение 37:

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (37)$$

Для бинарной системы из растворителя 1 и растворенного вещества 2 уравнение 37 имеет вид:

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (38)$$

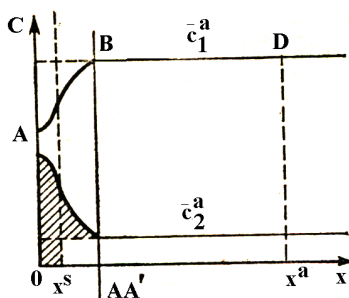


Рис.9. Изменение концентрации растворителя (1) и растворенного вещества (2) в поверхностном слое

Это выражение содержит связь между Γ и σ , но не дает однозначного решения, поскольку содержит два неизвестных (Γ_1 и Γ_2). Тем не менее, существует путь использования уравнения 38 [17,18].

Этот путь состоит в наложение определенного условия при выборе положения разделяющей поверхности (ss' , рис. 9). Гиббс формулирует это условие следующим образом: проведем разделяющую поверхность так, чтобы $\Gamma_1 = 0$. Он доказывает, что это условие можно осуществить для любой системы. Тогда:

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2 = -\Gamma_2 RT d \ln a_2 = -\Gamma_2 RT \frac{da_2}{a_2} \quad (39)$$

Отсюда:

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_2} \right)_T \quad (40)$$

Выражение 40 представляет собой развернутую форму уравнения Гиббса. Для разбавленных растворов его используют в менее строгой записи:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (41)$$

где c – равновесная концентрация растворенного вещества в объеме раствора.

Условие Гиббса $\Gamma_1=0$ требует проведения ss' так, чтобы площадь прямоугольника (идеализированная система), ограниченного ординатами x^s и x^α , осью абсцисс и значением $\bar{c}_1^{-\alpha}$ в объемной фазе:

$$\Gamma_1 = \int_0^{x^\alpha} c_1 dx - \bar{c}_1^{-\alpha} (x^\alpha - x^s) = 0 \quad (42)$$

Тогда для Γ_2 равной, по определению, разности числа молей в реальной и идеализированной системе:

$$\Gamma_2 = \int_0^{x^\alpha} c_2 dx - \bar{c}_2^{-\alpha} (x^\alpha - x^s) \neq 0 \quad (43)$$

получаем величину, равную заштрихованной площади на рис. 9.

Физический смысл Γ_2 , таким образом, определяется, как избыток количества второго компонента в объеме, включающем единицу поверхности, по сравнению с количеством его в объеме, содержащем то же число молей растворителя. При этом сравниваемые объемы часто оказываются различными, что и показано на рис. 9.

2.3.3 Поверхностная активность

В фундаментальном уравнении адсорбции Гиббса относительной характеристикой, учитывающей влияние природы веществ на адсорбируемость, является производная $d\sigma/da$. В качестве величины, характеризующей адсорбируемость вещества, выбрали поверхностную активность, обозначаемую символом g (в честь Гиббса), уравнение 44:

$$g = -\frac{d\sigma}{da_2} \quad (44)$$

подстановка ее в уравнение Гиббса дает вид:

$$\Gamma_2 = \frac{a_2}{RT} \cdot g \quad (45)$$

Для разбавленных растворов это выражение часто используют в менее строгой записи, уравнение 46:

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \cdot g \quad (46)$$

Поверхностную активность можно определить графически из изотерм поверхностного натяжения. Она равна отрицательному значению тангенса угла наклона касательной, проведенной к кривой $\sigma=f(c)$.

Поверхностная активность может быть положительной и отрицательной. Абсолютное значение и ее знак зависят как от природы вещества, так и от природы растворителя. Если с увеличением концентрации вещества поверхностное натяжение на границе раствор-воздух уменьшается, то такое вещество называют поверхностно-активным (ПАВ). Для таких веществ $g > 0$ и

$\Gamma > 0$. Если с увеличением концентрации поверхностное натяжение увеличивается, то такое вещество называется поверхностно-инактивным (ПИВ). Для ПИВ $g < 0$ и $\Gamma < 0$.

Используя изотермы поверхностного натяжения, можно определить и величину адсорбции Γ . для этого следует для каждой концентрации графически определить g и по формуле 46 рассчитать Γ . получаемые таким образом кривые Γ -с называются изотермами адсорбции. Адсорбция растет с увеличением концентрации сначала резко, затем все медленнее, асимптотически приближаясь к некоторому предельному значению. Адсорбция растет и с удлинением цепи в гомологическом ряду, но для всех членов ряда кривые стремятся к одному и тому же предельному значению Γ_{∞} , называемому предельной адсорбцией.

Ленгмюр сформулировал *принцип независимости поверхностного действия, заключающийся в том, что при адсорбции полярная группа втягивается в воду, а неполярный радикал выталкивается в неполярную фазу* [17,18]. При малых c радикалы, вытолкнутые в воздух, «плавают» по воде, а полярная группа погружена в воду. С ростом c число молекул в поверхностном слое увеличивается, радикалы поднимаются и в пределе приобретают вертикальное положение. В насыщенном адсорбционном слое поверхность воды оказывается сплошь покрытой углеводородными радикалами. Значение σ при этом уменьшается, приближаясь к значению, характерному для чистого жидкого ПАВ на границе с воздухом.

2.3.4 Поверхностное натяжение

Определение σ как работы образования единицы поверхности дано около ста лет назад. Однако, эта величина была значительно раньше введена в физику в качестве поверхностного натяжения, т.е. силы стягивающей гипотетическую пленку на поверхности жидкости и противодействующей ее растяжению.

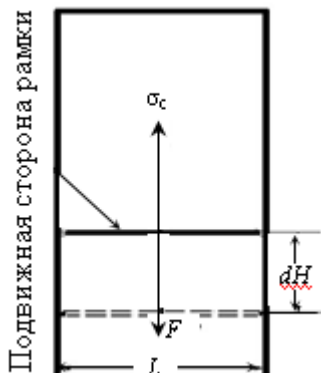


Рис.10. Рамка Дюпре

Единство энергетического и силового подходов можно продемонстрировать с помощью простой модели, проводя мысленный эксперимент. Погрузим рамку (рис. 10) в водный раствор мыла. После извлечения ее из раствора на ней образуется двухсторонняя пленка, стягивающая подвижную часть рамки длиной l . Уравновесив эту стягивающую тангенциальную силу f грузом p , превосходящим f на бесконечно малую величину, растянем пленку изотермически и обратимо на величину dh . Затрата работы, равная произведению силы p на путь dh , т.е. $dW=pdh$. Увеличение свободной поверхностной энергии в этом процессе $\sigma ds = \sigma \cdot 2ldh$ (для двухсторонней пленки). Сравнение 2 выражений показывает, что свободная поверхностная энергия единицы поверхности равна силе, отнесенной к единице длины, уравнение 47:

$$\sigma = \frac{p}{2l} \quad (47)$$

Таким образом, σ может быть представлена как стягивающая сила, направленная тангенциально и отнесенная к единице длины контура.

Поскольку поверхность определяется энергией, приходящейся на единицу площади, единицей его является Дж/м² =

$\text{Н} \cdot \text{м} / \text{м}^2 = \text{Н} / \text{м}$. Однако чаще всего его выражают в $\text{мДж} / \text{м}^2$ ($1 \text{ Дж} / \text{м}^2 = 1000 \text{ мДж} / \text{м}^2$).

Наиболее часто поверхностное натяжение выражают через производную от энергии Гиббса, поскольку условия P и $T = \text{const}$ легко осуществимы экспериментально [15-18].

Изменение энергии Гиббса поверхностного слоя можно представить через энергию Гиббса, приходящуюся на единицу площади поверхности G_s , т.е.

$G^s = G_s \cdot s$ или $dG^s = d(G_s s)$, тогда

$$\sigma = \frac{\partial G^s}{\partial s} = G_s + s \left(\frac{\partial G_s}{\partial s} \right) \quad (48)$$

Аналогично, для энергии Гельмгольца имеем:

$F^s = F_s \cdot s$ или $dF^s = d(F_s \cdot s)$

тогда

$$\sigma = \frac{\partial F^s}{\partial s} = F_s + s \left(\frac{\partial F_s}{\partial s} \right) \quad (49)$$

Для индивидуальных веществ термодинамические потенциалы единицы поверхности не изменяются с изменением площади ($\partial G_s / \partial s = 0$, $\partial F_s / \partial s = 0$). Это значит, что поверхностное натяжение индивидуальных веществ при T и $P = \text{const}$ является удельной энергией Гиббса поверхности, а при T и $V = \text{const}$ – удельной энергией Гельмгольца. Поэтому для них общая энергия Гиббса или Гельмгольца поверхностного слоя линейно связана с площадью поверхности. У растворов G_s и F_s зависят от удельной поверхности ($\partial G_s / \partial s \neq 0$, $\partial F_s / \partial s \neq 0$), в зависимости от последней меняется состав поверхностного слоя, и поэтому в соответствии с уравнениями 48 и 49 они не могут быть равны поверхностному натяжению.

Удельный избыток (относящийся к единице поверхности) внутренней энергии поверхностного слоя, уравнение 50:

$$U_s = F_s + TS_s \quad (50)$$

В соответствии со вторым началом термодинамики удельная избыточная энтропия равна, уравнение 51:

$$S_s = q_s / T \quad (51)$$

где: q_s – теплота образования единицы поверхности (в обратимом процессе).

Учитывая, что $F_s = \sigma$, из уравнений 50 и 51 получим:

$$U_s = \sigma + q_s \quad (52)$$

Из уравнения 52 следует, что внутренняя энергия поверхности складывается из энергии Гельмгольца и теплоты образования поверхности. Для индивидуальных веществ q_s всегда положительна, так как при образовании поверхности теплота поглощается. Следовательно, U_s больше F_s на теплоту образования единицы поверхности. Поэтому U_s обычно называют *полной поверхностной энергией*.

При постоянстве всех параметров, кроме температуры T , имеем:

$$dF_s = -S_s dT \text{ или } \left(\frac{\partial F_s}{\partial T} \right)_V = -S_s = -\frac{q_s}{T} \quad (53)$$

Учитывая, что $F_s = \sigma$, подставляя 53 в 52, получим:

$$U_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V \quad (54)$$

Это уравнение называется уравнением Гиббса-Гельмгольца. Оно связывает полную поверхностную энергию с поверхностным натяжением. Поскольку для индивидуальных веществ q_s положительна, то, следовательно, $(\partial F_s / \partial T)_V = (\partial \sigma / \partial T)_V < 0$ (уравнение 54) и поверхностное натяжение индивидуальных веществ на границе с паром (воздухом) снижается с повышением температуры.

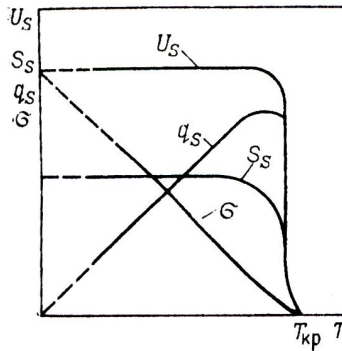


Рис.11. Зависимость энергетических параметров U_s , S_s , q_s и σ от температуры

Экспериментальные данные по измерению σ при разных температурах (рис. 11) показывают, что σ вдали от критической температуры линейно уменьшается с ростом температуры.

Действие силовых полей обычно является аддитивным и значение σ для границы двух жидкостей, называемое пограничным или межфазным натяжением, определяется разностью их интенсивностей. Существование аддитивности действия молекулярных сил выражается *правилом Антонова, согласно которому пограничное натяжение равно разности поверхностных натяжений этих жидкостей (на границе с воздухом) в условиях взаимного насыщения*:

$$\sigma_{жж} = \sigma_{жг}^1 - \sigma_{жг}^2 \quad (55)$$

Например, для границы вода-толуол $\sigma_{жг}^1$ относится к насыщенному раствору толуола в воде, а $\sigma_{жг}^2$ - к насыщенному раствору воды в толуоле [15].

2.3.5 Поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Классификация ПАВ

Наличие гидрофильной и липофильной частей у молекул ПАВ является характерной чертой их строения.

По способности к диссоциации в водных растворах ПАВ делят на ионогенные и неионогенные. В свою очередь ионогенные ПАВ подразделяют на катионные, анионные и амфотерные.

Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона. К ним относятся:

- карбоновые кислоты и их соли (мыла) общей формулы RCOOM (где М – металл);

- алкилсульфаты ROSO_2OM ;

- алкиларилсульфонаты RarSO_2OM ;

- вещества, содержащие другие типы поверхностно-активных анионов, например, фосфаты, тиосульфаты.

Катионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного катиона. К ним относятся:

- соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов;

- соли алкилзамещенных аммониевых оснований.

Катионные ПАВ являются наиболее токсичными и наименее биологически разлагаемыми из всех ПАВ. Поэтому их часто используют в качестве бактерицидных, фунгицидных, дезинфицирующих веществ, ингибиторов коррозии.

Амфотерные ПАВ содержат как минимум две функциональные группы, одна из которых имеет кислый, а другая основной характер. Например, аминокислоты, имеющие карбоксильную и аминную группы. В зависимости от pH среды такие ПАВ проявляют анионоактивные или катионоактивные свойства.

Неионогенные ПАВ не диссоциируют в растворах на ионы. Методы их получения основаны на реакции присоединения этиленоксида к спиртам, карбоновым кислотам, аминам и другим соединениям.

Все дифильные ПАВ относительно поведения их в воде делят на истинно растворимые и коллоидные [16-18].

К первой группе относится большой класс растворимых в воде дифильных органических соединений с небольшим углеводородным радикалом, например, низшие спирты, фенолы, кислоты и их соли, амины. Вещества этого типа находятся в растворе в молекулярно-дисперсном состоянии вплоть до концентраций, отвечающих насыщенным растворам и разделению системы на две сплошные фазы. Они находят применение в качестве смачивателей, вспенивателей, гидрофобизаторов при флотации и т.д.

Особый интерес представляют коллоидные ПАВ. Именно они в первую очередь понимаются под ПАВ. Главной особенностью этих ПАВ является способность образовывать термодинамически устойчивые (лиофильные) гетерогенные дисперсные системы (ассоциативные или мицеллярные коллоиды).

Основными свойствами таких ПАВ являются:

- высокая поверхностная активность;
- способность к самопроизвольному мицеллообразованию при концентрации ПАВ выше некоторого определенного значения, называемого критической концентрацией мицеллообразования (ККМ);
- способность к солюбилизации – резкому увеличению растворимости веществ в растворах коллоидных ПАВ вследствие их «внедрения» внутрь мицеллы;
- высокая способность стабилизировать различные дисперсные системы.

2.3.6 Мицеллообразование ПАВ

Мицеллы (от лат. *mīsa* – частица, крупинка) – частицы в коллоидных системах, состоят из нерастворимого в данной среде ядра очень малого размера, окруженного стабилизирующей оболочкой адсорбированных ионов и молекул растворителя. Например, мицелла сульфида мышьяка имеет строение:



Средний размер мицелл от 10^{-5} до 10^{-7} см. К мицеллам относят также частицы в растворах поверхностно-активных ве-

ществ (ПАВ), называемых лиофильными коллоидами. Например, мицеллы додецилсульфата в воде. В лиофильных золях мицелла представляет собой ассоциат молекул (агрегаты, состоящие из десятка и сотен амфифильных молекул). В каждой молекуле длинный гидрофобный радикал связан с полярной (гидрофильной) группой. При образовании мицеллы несколько десятков или сотен молекул объединяются так, что гидрофобные радикалы образуют ядро (внутреннюю область), а гидрофильные группы – поверхностный слой мицеллы. Концентрацию поверхностно-активных веществ в растворе, при которой в системе образуются устойчивые мицеллы, находящиеся в равновесии с неассоциированными молекулами поверхностно-активного вещества, называют критической концентрацией мицеллообразования. Если дисперсионной средой является органическая жидкость, ориентация молекул в мицелле может быть обратной: ядро содержит полярные группы, а гидрофобные радикалы обращены во внешнюю фазу (обратная мицелла).

Мицеллы могут существовать в состояниях с различными равновесными структурами и в различных внешних формах, устойчивых при различных концентрациях ПАВ в мицеллярном растворе. Такая способность мицелл называется полиморфизмом мицелл.

Изотермы поверхностного натяжения коллоидных ПАВ отличаются от изотерм истинно растворимых ПАВ более резким понижением σ с ростом концентрации и наличием излома на изотерме в области малых концентраций, отвечающих истинной растворимости ($\approx 10^{-6} \div 10^{-3}$ моль/л), выше которой σ остается практически постоянным. *Концентрация в точке излома соответствует критической концентрации мицеллообразования (ККМ)*, выше которой в растворе самопроизвольно протекают процессы образования мицелл и истинный раствор переходит в золь. Более резко точка излома проявляется на изотермах, построенных в координатах $\sigma - \lg c$.

Поверхностную активность коллоидных ПАВ можно приближенно оценить через ККМ по соотношениям, 56 и 57:

$$\text{- для неионогенных ПАВ } g = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}} \quad (56)$$

$$\text{ - для ионогенных ПАВ } g_{\pm} = \frac{\sigma_0 - \sigma_{KKM}}{KKM^{\nu}} \quad (57)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя (воды).

У коллоидных ПАВ предельные значения σ_0 – σ_{KKM} для границы раздела вода-воздух мало отличаются и составляют около 45,3 мДж/м². Значения ККМ отличаются на 2-3 порядка, поэтому можно считать, что поверхностная активность коллоидного ПАВ обратно пропорциональна ККМ.

При концентрациях выше ККМ молекулы ПАВ собираются в мицеллы и раствор переходит в мицеллярную коллоидную систему. Растворы коллоидных ПАВ являются классическим примером лиофильных гетерогенных систем – самопроизвольно образующихся равновесных систем с минимумом энергии Гиббса, несмотря на огромную межфазную поверхность.

Под мицеллой ПАВ понимают ассоциат дифильных молекул, лиофильные группы которых обращены к соответствующему растворителю, а лиофобные группы соединяются друг с другом, образуя ядро мицеллы. Число молекул, составляющих мицеллу, называют числом ассоциации, а общую сумму молекулярных масс в мицелле – мицеллярной массой. В лиофобных гидрозолях, стабилизированных электролитами, ядро мицеллы окружено двумя слоями противоположно заряженных ионов, то есть двойным электрическим слоем. Диффузный слой ионов препятствует сближению и агрегированию (сцеплению) частиц [16-18].

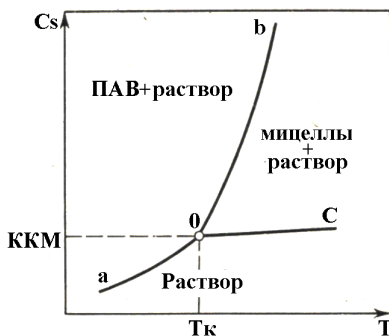


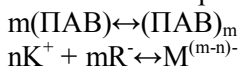
Рис.12. Фазовая диаграмма раствора коллоидного ПАВ

Многие ПАВ с большими углеводородными радикалами из-за плохой растворимости не образуют мицеллярных растворов. Однако при изменении температуры растворимость ПАВ может увеличиться и обнаруживается мицеллообразование. *Температуру, при которой резко увеличивается растворимость ПАВ вследствие образования мицелл, называют точкой Крафта (1896 г.).*

Точка Крафта T_K отвечает ККМ на фазовой диаграмме коллоидного ПАВ (рис. 12). Если величина ККМ характеризует нижний предел концентрационной области существования мицеллярных растворов, то T_K – нижний температурный предел. Кривая а0 на фазовой диаграмме характеризует температурную зависимость истинной растворимости ПАВ, которая медленно растет до точки Крафта. Эта кривая отвечает равновесию между чистым ПАВ (или его гидратом) и истинным раствором ПАВ. Кривая 0b характеризует зависимость мицеллярной растворимости от температуры (равновесие между чистым ПАВ и его мицеллярным раствором). Кривая 0с отвечает изменению ККМ от температуры (равновесие между мицеллами и мономерами ПАВ). Таким образом, точка Крафта T_K является тройной точкой на фазовой диаграмме ПАВ-растворитель (вода). В этой точке существует равновесие между тремя фазами: чистое ПАВ – мицеллярный раствор ПАВ – истинный раствор ПАВ. Точка Крафта снижается с увеличением растворимости ПАВ.

Установлено, что мицеллообразованию предшествует ассоциация молекул ПАВ в димеры, тримеры и т.д.

Процесс мицеллообразования для неионогенных и ионогенных ПАВ можно выразить:



где K^+ – противоионы; R^- – поверхностно-активный анион; M – мицелла; m – число R в мицелле.

Константы равновесия этих реакций будут иметь вид, уравнения 58, 59:

$$K^{\text{неион}} = \frac{a_M}{a^m} = \frac{c_M}{c^m} \cdot \frac{\gamma_M}{\gamma^m} \quad (58)$$

$$K^{\text{ион}} = \frac{a_M}{a_{K^+}^n a_{R^-}^m} = \frac{c_M}{c_{K^+}^n c_{R^-}^m} \cdot \frac{\gamma_M}{\gamma_{K^+}^n \gamma_{R^-}^m} \quad (59)$$

где a, a_{K^+}, a_{R^-} - активности молекулярно растворенного ПАВ, противоионов K^+ и коионов R^- , соответственно; γ и γ_M - коэффициенты активности неионогенного ПАВ соответственно в мономерном и мицеллярном состоянии; $\gamma_{K^+}, \gamma_{R^-}, \gamma_M$ - коэффициенты активности соответственно противоионов, коионов и мицелл ионогенного ПАВ.

Стандартная энергия Гиббса мицеллообразования, отнесенная к одному молю мономера, составит, уравнение 60:

$$\Delta G_M^0 = -\frac{RT}{m} \ln K \quad (60)$$

Уравнение, устанавливающее связь между ККМ и длиной углеводородного радикала, можно получить, рассматривая процесс мицеллообразования как процесса образования новой фазы [17].

2.3.7 Структура мицелл ПАВ. Солюбилизация

При концентрациях ПАВ в водном растворе, несколько превышающей ККМ, согласно представлениям Гартли, образуются сферические мицеллы (см. рис.13). Эти мицеллы обычно называют мицеллами Гартли. Внутренняя часть их состоит из переплетающихся углеводородных радикалов, полярные группы молекул ПАВ обращены в водную фазу. Диаметр таких мицелл равен удвоенной длине молекул ПАВ. Число молекул в мицелле быстро растет в пределах узкого интервала концентраций, а при дальнейшем увеличении концентрации практически не изменяется, а увеличивается количество мицелл. Сферические мицеллы могут содержать от 20 до 100 молекул ПАВ.

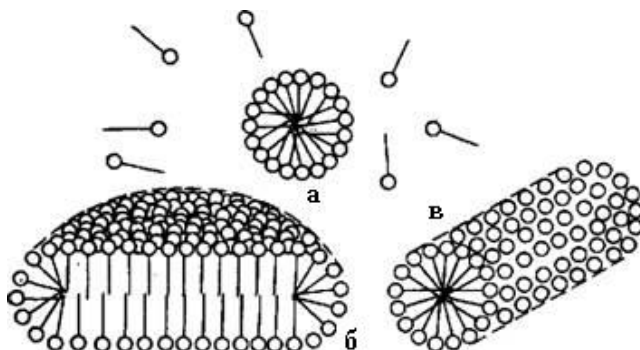


Рис.13. Мицеллы сферические (а), дискообразные (б) и цилиндрические (в)

При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ мицеллярная система проходит ряд равновесных состояний, различающихся по числам ассоциации, размерам и формам мицелл. При достижении определенной концентрации сферические мицеллы начинают взаимодействовать между собой, что способствует их деформации. Это взаимодействие приводит к появлению более сложных цилиндрических, дискообразных, пластинчатых мицелл, называемых мицеллами МакБена (рис.13) [16,17].

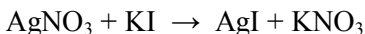
При концентрациях ПАВ примерно в 10-50 раз больше ККМ мицеллярная структура многих ПАВ резко изменяется. Мицеллы приобретают цепочечную ориентацию и вместе с молекулами растворителя способны образовывать жидкокристаллическую структуру. Последней стадией агрегации при дальнейшем удалении воды из системы является образование гелеобразной структуры и твердого кристаллического ПАВ.

Процесс растворения веществ в мицеллах ПАВ называется солюбилизацией. В водных мицеллярных системах солюбилизуются вещества, нерастворимые в воде, например, бензин, органические красители, жиры. Это обусловлено тем, что ядро мицеллы обладает свойствами неполярной жидкости. В органических мицеллярных системах, в которых внутренняя часть мицеллы состоит из полярных групп, солюбилизуются полярные молекулы воды. Вещество, солюбилизированное раствором

ПАВ, называют *солюбилизатором*, а ПАВ – *солюбилизатором*. Количественно солюбилизацию характеризуют значением мольной солюбилизации S_m – количеством молей солюбилизатора, отнесенного к 1 моль мицеллярного ПАВ.

Строение коллоидной мицеллы. Лиофобные коллоиды обладают очень высокой поверхностной энергией и являются, поэтому термодинамически неустойчивыми; это делает возможным самопроизвольный процесс уменьшения степени дисперсности дисперсной фазы (т.е. объединение частиц в более крупные агрегаты) – коагуляцию золей. Тем не менее золям присуща способность сохранять степень дисперсности – агрегативная устойчивость, которая обусловлена, во-первых, снижением поверхностной энергии системы, благодаря наличию на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя, и, во-вторых, наличием кинетических препятствий для коагуляции в виде электростатического отталкивания частиц дисперсной фазы, имеющих одноименный электрический заряд.

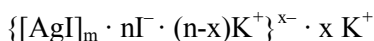
Строение структурной единицы лиофобных коллоидов – мицеллы – может быть показано лишь схематически, поскольку мицелла не имеет определенного состава. Рассмотрим строение коллоидной мицеллы на примере гидрозоля иодида серебра, получаемого взаимодействием разбавленных растворов нитрата серебра и иодида калия:



Коллоидная мицелла золя иодида серебра (рис. 14) образована микрокристаллом иодида серебра, который способен к избирательной адсорбции из окружающей среды катионов Ag^+ или иодид-ионов. Если реакция проводится в избытке иодида калия, то кристалл будет адсорбировать иодид-ионы; при избытке нитрата серебра микрокристалл адсорбирует ионы Ag^+ . В результате этого микрокристалл приобретает отрицательный либо положительный заряд; ионы, сообщаящие ему этот заряд, называются потенциалопределяющими, а сам заряженный кристалл – ядром мицеллы. Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом – противоионы; на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой.

Некоторая часть противоионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя т.н. адсорбционный слой противоионов; ядро вместе с адсорбированными на нем противоионами называют коллоидной частицей или гранулой. Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют диффузный слой противоионов; противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции – десорбции.

Схематически мицелла золя иодида серебра, полученного в избытке иодида калия (потенциалопределяющие ионы – анионы I^- , противоионы – ионы K^+) может быть изображена следующим образом:



При получении золя иодида серебра в избытке нитрата серебра коллоидные частицы будут иметь положительный заряд [16,17]:

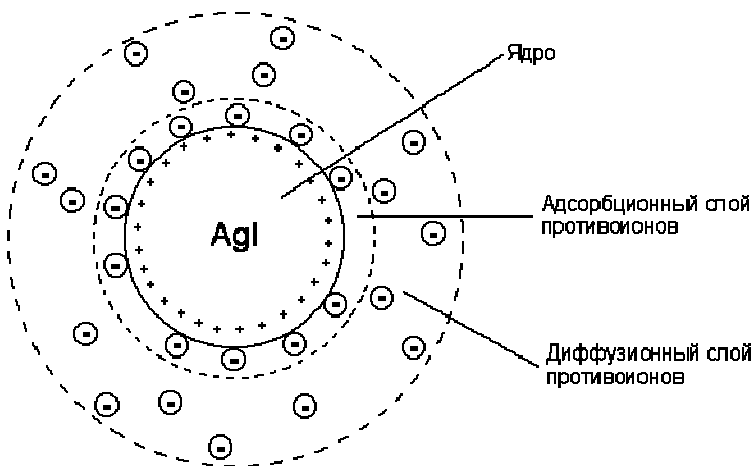
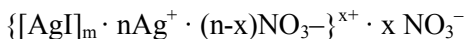
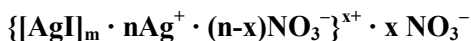


Рис.14. Строение коллоидной мицеллы

2.3.8 Образование и строение двойного электрического слоя. Механизм образования двойного электрического слоя

На поверхности твердого тела при его контакте с жидкостью самопроизвольно возникает избыточный электрический заряд, который компенсируется противоионами. В результате, на границе Ж-Т возникает ДЭС. Образование ДЭС происходит самопроизвольно, вследствие стремления поверхностной энергии к минимуму и в связи с особыми свойствами границы раздела.

Возникновение на границе электрических зарядов характерно, прежде всего, для зольей и суспензий, дисперсная фаза которых формируется из твердых частиц.

При погружении металла в раствор электролита, содержащего ионы этого металла, устанавливается электрохимическое равновесие. Если химический потенциал ионов металла μ_M больше химического потенциала этих же ионов в растворе μ_r , то ионы переходят из металла в раствор, и поверхность металла заряжается отрицательно. И, наоборот, при помещении медной пластинки в раствор сульфата меди с достаточно высокой концентрацией соли, металлическая поверхность заряжается положительно.

Возникновение зарядов на твердом теле приводит к тому, что на границе раздела фаз возникает электрический потенциал, обозначаемый через φ .

Если φ -потенциал определяется активностью ионов в растворе, то есть твердое тело играет роль электрода, то для выражения его можно воспользоваться уравнением Нернста, уравнение 61:

$$\varphi = \frac{RT}{Fn} * \ln \frac{a_{II}}{a_p} \quad (61)$$

где n - заряд иона, F - число Фарадея, a_{II} и a_p -активности ионов у поверхности и в растворе.

Образование ДЭС. Поверхность твердого тела приобретает ионы определенного знака. Эти ионы называют потенциало-

определяющими. К твердой поверхности из жидкой среды притягиваются ионы противоположного знака, их называют противоионами.

Было предложено несколько теорий образования ДЭС [16,17].

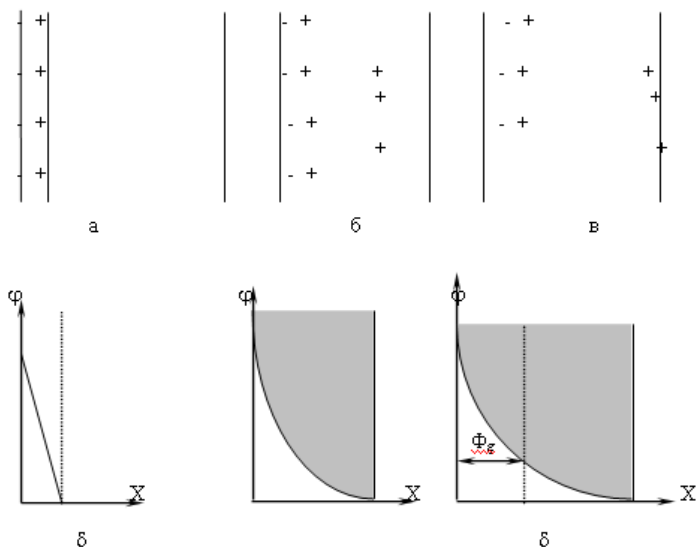


Рис.15. Модель плоского конденсатора Гельмгольца

Простейшей из них является модель плоского конденсатора Гельмгольца (рис. 15а), согласно которой потенциалоопределяющие ионы и противоионы находятся на молекулярном расстоянии друг от друга, взаимодействие между ними осуществляется только за счет электростатических сил, а падение потенциала между слоями происходит линейно. Дальнейшее развитие теории ДЭС получила в работах Гуи и Чепмена на основе сопоставления электростатического взаимодействия противоионов с энергией их теплового движения. Согласно модели Гуи и Чепмена противоионы рассматриваются как точечные заряды, не имеющие собственных размеров, расположенные в диффузном слое (рис.15б), а потенциал экспотенциально снижается по мере удаления от поверхности.

Согласно теории Штерна, которую можно рассматривать как основу современного представления о структуре ДЭС (рис. 15в), противоионы находятся в двух положениях: одна их часть образует адсорбционный слой (иногда его называют плотным слоем или слоем Гельмгольца). Другая часть противоионов находится в диффузном слое. В отличие от адсорбционного слоя противоионы диффузного слоя не закреплены, в результате диффузии и взаимного отталкивания они способны перемещаться в пределах диффузного слоя в глубь жидкости.

ДЭС может возникнуть на частицах, находящихся в полярной среде, и в отсутствии электролитов, вследствие ориентации диполей, а также частичной поверхностной диссоциации полярных частиц, если в жидкой среде присутствуют хотя бы следы воды.

Потенциал, возникающий на границе между адсорбционным и диффузным слоем, называется потенциалом диффузного слоя ϕ_d .

Толщина адсорбционного слоя δ определяется размерами противоионов, обычно она незначительна и не превышает 1 нм. В диффузном слое противоионы движутся хаотично, их положение изменяется. По этой причине толщина диффузного слоя будет величиной приведенной λ .

2.3.8.1 Термодинамические соотношения между поверхностным натяжением и электрическим потенциалом ДЭС

Образование ДЭС происходит самопроизвольно, в результате стремления системы уменьшить энергию Гиббса поверхностного слоя. Обозначим изменение электрической энергии через ϕdq (ϕ - электрический потенциал ДЭС, q - заряд поверхности). Тогда, в соответствии с обобщенным уравнением первого и второго начал термодинамики (без учета химической энергии), изменение энергии Гиббса на поверхности можно записать следующим образом:

$$dG = -S dT + \sigma dS + \phi dq \quad (62)$$

σdS - изменение поверхностной энергии

При $T = \text{const}$:

$$dG = \sigma dS + \varphi dq \quad (63)$$

Полный дифференциал энергии Гиббса:

$$dG = \sigma dS + S d\sigma + \varphi dq + q d\varphi$$

Вычитая это уравнение из 63, получим:

$$S d\sigma + q d\varphi = 0 \quad (64)$$

Разделим уравнение 64 на S (площадь межфазной поверхности) и обозначим q/S через q_s (плотность заряда), получим:

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -q_s \quad (65)$$

I уравнение Липпмана. Если знаки потенциала и заряда совпадают, то поверхностное натяжение уменьшается с увеличением потенциала, если их знаки противоположны, то с увеличением потенциала увеличивается поверхностное натяжение.

Дифференциальная емкость ДЭС, как и любого конденсатора, определяется соотношением 66:

$$C = \frac{dq}{d\varphi} \quad (66)$$

Дифференцируем уравнение 66 по φ и подставляем в него соотношение 66, получаем второе уравнение Липпмана:

$$\frac{d^2\sigma}{d\varphi^2} = -\frac{dq}{d\varphi} = -C \quad (67)$$

II уравнение Липпмана. Это уравнение показывает возможность определения емкости ДЭС, если известна зависимость поверхностного натяжения от потенциала.

Если ДЭС возникает вследствие перераспределения ионов, то для описания адсорбции ионов можно воспользоваться адсорбционным уравнением Гиббса. Если на поверхности адсорбируются катионы:

$$-d_\sigma = \Gamma + d_{m+} \quad (68)$$

Γ - гиббсовская адсорбция потенциалопределяющих катионов.

Поверхностная плотность заряда:

$$q_s = F n \Gamma_+ \quad (69)$$

Подставляем это выражение в уравнение Липпмана:

$$-d\sigma = q_s d\phi = F n \Gamma_+ d\phi$$

сравниваем 68 и 69:

$$\Delta\phi = \frac{\Delta\mu_+}{Fz} = \frac{RT}{Fz} \ln \frac{a_o}{a_p} \quad (70)$$

a_o и a_p - активности иона на поверхности и в растворе.

Полученное уравнение называется уравнением электродного потенциала Нернста. Приведенный вывод указывает на связь между уравнениями Гиббса и Липпмана и показывает, что потенциалоопределяющие ионы, адсорбируясь, изменяют поверхностное натяжение.

2.3.8.2 Специфическая адсорбция ионов

Штерн попытался учесть влияние специфической адсорбции ионов на электрический потенциал, обусловленный действием ковалентных сил дополнительно к электростатическим силам. Так как радиус действия сил такой адсорбции соизмерим с размером ионов, это дает основание учитывать ковалентные силы только для ионов, входящих в плотный слой Гельмгольца.

Плотность поверхностного заряда противоионов можно разделить на две части: плотность заряда q_f , обусловленную слоем Гельмгольца и q_d диффузного слоя Гуи.

Общая поверхностная плотность заряда ДЭС, уравнение 71:

$$-q_s = q_f + q_d \quad (71)$$

Штерн предположил, что поверхность имеет определенное число адсорбционных центров, каждый из которых взаимодействует с одним противоионом.

Константа такой квазихимической реакции равна фактору Больцмана, в котором общий адсорбционный потенциал составляет сумму адсорбционных потенциалов электростатического и специфического взаимодействия, уравнение 72:

$$K = \exp\left(\frac{Fn\varphi + \Phi}{RT}\right) \quad (72)$$

$Fn\varphi$ - электростатический адсорбционный потенциал,

Φ - потенциал специфической адсорбции.

Такой подход позволил Штерну получить уравнение для плотности поверхностного заряда в слое Гельмгольца, уравнение 73:

$$q_r = \frac{q^\infty}{1 + (1/x_0 * \exp[-(Fn\varphi + \Phi)/(RT)])} \quad (73)$$

где q^∞ - предельно возможная плотность поверхностного заряда
 x_0 - мольная доля противоионов в растворе.

При малых концентрациях электролита можно пренебречь единицей в знаменателе.

Теория Штерна позволяет рассчитать заряд в плотном и диффузном слоях. Из теории Штерна следует, что лучше адсорбируются и ближе подходят к P_b менее гидратированные ионы [4, 15].

Специфическая адсорбция зависит от сродства адсорбируемых ионов к поверхности, их способности образовывать недиссоциирующие поверхностные соединения. Большими адсорбционными потенциалами обладают многозарядные ионы (Al^{3+} , Th^{4+} и др.), органические ионы. Сильно адсорбирующиеся ионы в плотном слое способны создать избыточный заряд со знаком заряда противоионов. Это явление называется перезарядкой.

При перезарядке φ_0 и φ_δ имеют разные знаки. Общую поверхностную плотность заряда можно представить в виде разности между величинами адсорбции потенциалопределяющих ионов разного знака:

$$q_s = F(\Gamma_+ n_+ - \Gamma_- n_-) \quad (74)$$

Таким образом, двойной электрический слой (ДЭС) и скачок потенциала на границе раздела двух фаз играют важную роль не только в ионообменной адсорбции, но и во многих других явлениях, важных для теории и практики. К ним относятся: электродные процессы, электрокапиллярные и электрокинетические явления.

ческие явления, процессы массо- и энергообмена в капиллярно-пористых телах, явления электростатического взаимодействия коллоидных частиц.

Рассматривают три возможных механизма образования ДЭС:

1. ДЭС образуется в результате перехода ионов или электронов из одной фазы в другую (поверхностная ионизация). Например, с поверхности металла в газовую фазу переходят электроны, создавая электронное облако со стороны газовой фазы. В результате поверхность металла приобретает положительный заряд, а газовая фаза – отрицательный. Возникающий при этом скачок потенциала препятствует дальнейшему переходу электронов в газовую фазу – наступает равновесие, при котором положительный заряд поверхности скомпенсирован отрицательным зарядом газовой фазы. Таким образом, возникает ДЭС.

ДЭС образуется на межфазной поверхности между водой и нерастворимым соединением, например, иодидом серебра. При растворении AgI в воду преимущественно переходят ионы серебра, так как они сильнее гидратируются, чем ионы йода. В результате поверхность йодида серебра будет иметь некоторый избыток отрицательно заряженных ионов йода (потенциалопределяющих ионов) и приобретает избыточный отрицательный заряд, который компенсируется избытком положительно заряженных ионов серебра (противоионы) в прилегающем водном слое. Если же в воду добавить хорошо растворимый нитрат серебра, то это приведет к возрастанию электрохимического потенциала ионов серебра, что приведет к преимущественному переходу ионов йода в водную фазу. Поверхность при этом получит положительный заряд (избыток катионов серебра), а йодид ионы будут выступать в качестве противоионов. Для определения заряда поверхности используют *правило Фаянса-Панета*, согласно которому *преимущественно сорбируются на поверхности те ионы, которые имеют химическое сродство с ней*.

Преимущественный переход тех или иных ионов с поверхности вещества в раствор количественно можно характеризовать *изоэлектрической точкой (ИЭТ)*, т.е. *отрицательным логарифмом концентрации потенциалопределяющего иона, при ко-*

торой суммарный заряд поверхности равен нулю (при отсутствии посторонних ионов).

$$\text{ИЭТ}_- = -\lg c_- \quad \text{ИЭТ}_+ = -\lg c_+ \quad (75)$$

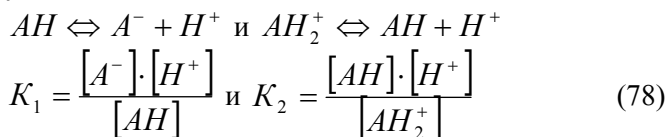
ИЭТ непосредственно связана с произведением растворимости:

$$PP = c_+^{v_+} \cdot c_-^{v_-} \quad \text{или} \quad \lg PP = v_+ \cdot \lg c_+ + v_- \cdot \lg c_- \quad (76)$$

С учетом 76 получим:

$$pPP = -\lg PP = v_+ \text{ИЭТ}_+ + v_- \text{ИЭТ}_- \quad (77)$$

Если потенциалопределяющими являются ионы H^+ и OH^- , то изоэлектронная точка определяется значением рН, при котором электрический заряд поверхности равен нулю в отсутствии посторонних ионов. Очевидно, $pH_{\text{ИЭТ}}$ зависит от кислотно-основных свойств вещества. Средство к протону можно представить следующими константами диссоциации:



Произведение констант при условии электронейтральности поверхности $[A^-] = [AH_2^+]$ составит:

$$K_1 \cdot K_2 = (H_{\text{ИЭТ}}^+)^2, \quad \text{или} \quad pH_{\text{ИЭТ}} = 1/2(pK_1 + pK_2) \quad (79)$$

Следовательно, чем менее кислыми свойствами обладает вещество (поверхностный слой), помещенное в какой-либо растворитель, тем большее значение имеет его изоэлектронная точка в данном растворителе. Отметим, что выражения 6.1-6.5 справедливы для разбавленных растворов, когда активности можно приравнять концентрациям.

2.Образование ДЭС происходит при избирательной адсорбции в межфазном слое ионов электролитов, не входящих в состав веществ, образующих фазы, т.е. в результате адсорбции примесей. Например, при добавлении в систему вода-металл раствора хлорида натрия происходит избирательная адсорбция

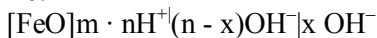
хлорид ионов на поверхности металла, что приводит к появлению избыточного отрицательного заряда на поверхности металла и избыточного положительного заряда в близлежащем слое раствора, т.е. на межфазной поверхности образуется ДЭС.

3. Если вещества, составляющие фазы системы, не способны обмениваться зарядами, то ДЭС может образоваться благодаря ориентированию полярных молекул сопряженных фаз в результате их взаимодействия. По такому же механизму образуется ДЭС в результате адсорбции недиссоциирующих полярных молекул, находящихся в растворе. ДЭС могут образовывать и неполярные молекулы и атомы, но которые могут поляризоваться ориентированно в силовом поле поверхности раздела. Если в формировании ДЭС не принимают участие электролиты, то знак заряда поверхности можно определить по *правилу Кёна*, согласно которому *из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость*. Именно поэтому многие вещества, находящиеся в контакте с водой заряжаются отрицательно.

В ДЭС на поверхности оксидов в растворе в качестве потенциалоопределяющих ионов выступают H^+ или OH^- (в зависимости от среды). В результате преобладающей адсорбции одного и этих ионов поверхность оксида приобретает соответствующий знак заряда поверхности. Например: SiO_2 обладает кислотными свойствами, поэтому его поверхность заряжена отрицательно:



FeO имеет основные свойства, его поверхность будет заряжена положительно:



Al_2O_3 - в кислой среде поверхность заряжена положительно, в щелочной - отрицательно. В дисперсионных системах ДЭС возникает на поверхности частиц.

Частицу дисперсной фазы в гетерогенно-дисперсной системе вместе с ДЭС называют мицеллой. Строение мицеллы можно показать той же формулой, что и строение ДЭС. Внутренняя часть мицеллы - агрегат основного вещества, на поверхности агрегата - потенциалоопределяющие ионы:

Агрегат + потенциалопределяющие ионы = ядро.

Ядро + противоионы = гранула. Гранулу окружают противоионы диффузного слоя. Вся мицелла электронейтральна.

Мицеллы создают в дисперсионной системе соответствующую противоионам ионную среду - *суспензионный эффект* [17]. Если противоионами являются H^+ и OH^- - ионы, то среда приобретает соответственно кислый или щелочной характер. При удалении частиц, например, фильтрацией, противоионы уходят вместе с ними в количествах, эквивалентных заряду частиц. Отсюда суспензионный эффект количественно можно определить как разность между концентрационными характеристиками противоионов в суспензии (дисперсионной системе) и в фильтрате. При определении кислотно-основных свойств дисперсной фазы суспензионный эффект рассчитывается по соотношению: $pH_{св} = pH_c - pH_{ф}$, то есть по разности значений pH суспензии и фильтрата. Суспензионный эффект возрастает с увеличением концентрации дисперсной фазы, с увеличением ее дисперсности и уменьшается с повышением концентрации электролита (это связано со сжатием ДЭС).

2.4 Межмолекулярные и межфазные взаимодействия

2.4.1 Адгезия, смачивание и растекание жидкостей, краевой угол

При соприкосновении двух разнородных твердых тел или жидких фаз вследствие взаимодействия поверхностных молекул возникает связь, называемая адгезией (“прилипанием”). Адгезия, следовательно, характеризует прилипание вещества одной фазы к веществу другой фазы и измеряется работой разрыва (или сопротивления разрыву) соприкасающихся фаз на единицу площади контакта. Межмолекулярное сцепление между молекулами одной фазы называют когезией. На рисунке 16 проиллюстрировано понятие когезии и адгезии, где 1 – газообразная фаза (воздух), 2 – первая конденсированная фаза, 3 – вторая конденсированная фаза.

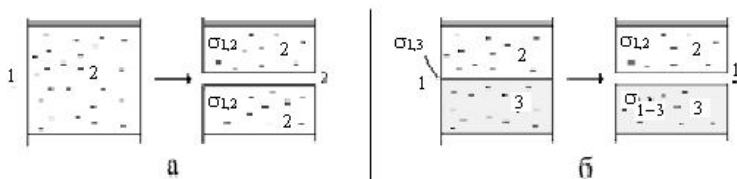


Рис. 16. Схема, иллюстрирующая понятия когезии (а) и адгезии (б)

Чтобы разорвать столбик жидкости с образованием двух новых поверхностей раздела (см. рисунок 16 а), необходимо затратить работу, которая равна работе когезии, но противоположна по знаку:

$$W_{\text{разр}} = -\Delta G \quad (80)$$

Изменение энергии Гиббса в этом процессе:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_{\text{кон}} - \Delta G_{\text{нач}} = \sigma_{12} + \sigma_{12} - 0 = 2\sigma_{12} \\ -W_{\text{разр}} &= W_{\text{к}}; \quad W_{\text{к}} = 2\sigma_{12} \end{aligned}$$

Работа, затрачиваемая на разрыв поверхностного слоя (схему 16 б), будет равна работе адгезии с обратным знаком:

$$-W_{\text{разр}} = \Delta G \quad (81)$$

где G – изменение энергии Гиббса в процессе разрушения адгезионного слоя.

$$\Delta G_{\text{нач}} = \sigma_{13} \quad (4.6)$$

$$\Delta G_{\text{кон}} = \sigma_{32} + \sigma_{12} - \sigma_{13} \quad (4.7)$$

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}} = \sigma_{32} + \sigma_{12} - \sigma_{13} \quad (4.8)$$

$$-W_{\text{разр}} = W_{\text{а}} = \Delta G \quad (4.9)$$

$$W_{\text{а}} = \sigma_{32} + \sigma_{12} - \sigma_{13} \quad (\text{уравнение Дюпре}) \quad (4.10)$$

Сопоставление величины работы когезии и адгезии дает наглядное представление о соотношении сил сцепления между молекулами одного вещества (жидкого или твердого тела) и молекулами двух разнородных жидких или твердых тел. Адгезия между двумя твердыми телами обычно весьма мала, поскольку из-за неровностей поверхности истинная площадь контакта твердых тел гораздо меньше, чем кажущаяся площадь соприкосновения [17].

Смачивание – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым или другим жидким телом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых обычно является газом (воздухом). Степень смачивания количественно характеризуется безразмерной величиной косинуса краевого угла или просто *краевым углом* (углом смачивания).

При нанесении небольшого количества жидкости, например, капли на поверхность другой жидкости, имеющей большую плотность, или на поверхность твердого тела можно наблюдать два процесса, если приводимые в контакт вещества взаимно не растворимы. В одном случае нанесенная жидкость остается на поверхности другой фазы в виде капли, принявшей при установившемся равновесии определенную форму. В другом случае капля растекается по поверхности. Капля на поверхности твердого тела представляет собой трехфазную систему: фаза *Ж* – жидкость капли, фаза *Г* – воздух, фаза *Т* – твердое тело:

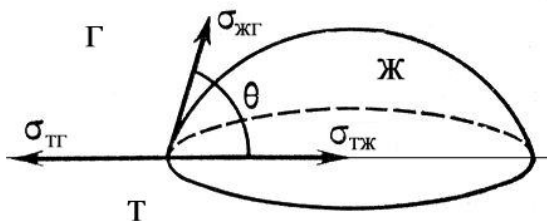


Рис. 17. Капля на поверхности твердого тела

Поверхностная энергия твердого тела, стремясь уменьшиться, растягивает каплю по поверхности. Эта энергия равна поверхностному натяжению твердого тела на границе с воздухом $\sigma_{т,г}$. Межфазная энергия на границе твердого тела с жидкостью $\sigma_{ж,т}$ стремится наоборот, сжать каплю, то есть поверхностная энергия уменьшается за счет снижения площади поверхности. Растеканию препятствуют когезионные силы, действующие внутри капли. действие когезионных сил направлено от границы между твердой, жидкой и газообразной фазами по касательной к сферической поверхности капли и равно $\sigma_{ж,г}$ (силы

гравитации не учитываются). Угол ζ , который образован касательными к межфазным поверхностям, ограничивающим смачивающую жидкость и имеет вершину на линии раздела трех фаз, называется *углом смачивания*. Так как поверхностное натяжение можно рассматривать как энергию, приходящую на единицу площади, или как силу, действующую на единицу длины, то все эти составляющие поверхностной энергии можно выразить с помощью векторов сил. При равновесии между ними соблюдается следующее соотношение:

$$\sigma_{т,г} = \sigma_{ж,г} + \sigma_{ж,г} \cos\theta \quad (82)$$

Полученное соотношение называется *законом Юнга*. Отсюда количественную характеристику смачивания как косинус краевого угла можно выразить через поверхностные межфазные натяжения следующим образом:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{т,г} - \sigma_{ж,т}}{\sigma_{ж,г}} \quad (83)$$

Важно отметить, что при выводе закона Юнга предполагается взаимное равновесие между всеми фазами. Отсюда следует, что в результате установления равновесия между парами жидкости и поверхностью твердого тела на последней образуется адсорбционная пленка, снижающая поверхностное натяжение твердого тела

Различают три случая контактного взаимодействия жидкостей с поверхностью твердых тел: 1) несмачивание, когда $180^\circ > \theta > 90^\circ$ (например, ртуть на стекле, вода на парафине); 2) ограниченное смачивание, когда $90^\circ > \theta > 0^\circ$ (например, вода на оксидах металлов); 3) полное смачивание, когда капля растекается в тонкую пленку (ртуть на свинце). Измеряемые на практике краевые углы часто отличаются от термодинамически равновесных значений. Эти расхождения обусловлены главным образом дефектами поверхности твердого тела: шероховатостями (микрорельеф), химической неоднородностью (гетерогенность), наличием пор, локальными деформациями вблизи линий смачивания (они достаточно заметны при смачивании тел с малыми модулями упругости). Шероховатость и другие дефекты твердой

поверхности приводят к тому, что краевой угол смачивания зависит от условий формирования, например при натекании жидкости на "сухую" подложку и при оттекании жидкости с предварительно смоченной поверхности, это явление называют – гистерезис смачивания. Полного несмачивания, то есть такого положения, когда краевой угол равен 180° , практически никогда не наблюдается, так как при соприкосновении конденсированных тел поверхностная энергия всегда уменьшается и $\sigma_{ж,г}$ не может оставаться равной сумме:

$$\sigma_{т,г} + \sigma_{ж,г} \quad (84)$$

Разные жидкости неодинаково смачивают одну и ту же поверхность. Согласно приближенному правилу лучше смачивает поверхность та жидкость, которая ближе по полярности к смачиваемому веществу (она сильнее с ним взаимодействует) и имеет меньшее поверхностное натяжение.

При нанесении на поверхность твердого тела двух жидкостей, нерастворимых друг в друге, между ними образуется краевой угол, характеризующий относительную способность этих жидкостей смачивать данное тело, то есть *избирательность смачивания*. Очевидно, что та жидкость, которая лучше смачивает поверхность, обладает большим избирательным смачиванием по отношению к данному веществу (его поверхности).

При нанесении капли жидкости на твердую поверхность возможно явление растекания капли, при условии: $\sigma_{тг} > \sigma_{тж}$.

Следует также принять во внимание, что в этом процессе увеличивается энергия на границе жидкость – газ и поэтому можно ожидать остановку процесса растекания при достижении равенства $\sigma_{тг} - \sigma_{тж}$ и $\sigma_{тг} > \sigma_{жг} \cdot \cos\theta$, или неограниченное растекание, если $\sigma_{тг} - \sigma_{тж} > \sigma_{жг} \cdot \cos\theta$.

Если $\sigma_{тг} < \sigma_{тж}$ может произойти стягивание капли. В первом случае происходит *смачивание*, а во втором – *несмачивание* твердого тела жидкостью.

Это уравнение называется *уравнением Юнга-Дюпре*:

$$\frac{W_a}{W_k} = \frac{1 + \cos\theta}{2} \quad (85)$$

Таким образом, смачивание, характеризующееся косинусом краевого угла θ , определяется отношением работы адгезии к работе когезии для смачивающей жидкости.

Растекание жидкости с меньшим поверхностным натяжением по жидкости с большим поверхностным натяжением - проявление эффекта Марангони [17].

2.4.2 Эффект Марангони

Эффект Марангони (Марангони - Гиббса) - явление переноса вещества вдоль границы раздела двух сред, возникающее вследствие наличия градиента поверхностного натяжения. Такая разновидность конвекции называется капиллярной или конвекцией Марангони.

Механизм явления. Возникновение градиента поверхностного натяжения может быть вызвано градиентом концентрации или градиентом температуры. В последнем случае помимо эффекта Марангони имеет место эффект Бенара и такая конвекция называется термокапиллярной (конвекция Бенара - Марангони). Чем больше у жидкости поверхностное натяжение, тем с большей силой она стягивается. Поэтому при наличии градиента поверхностного натяжения жидкость будет перемещаться в область с большим коэффициентом поверхностного натяжения. Однако в большинстве случаев эффект Марангони незначителен, поскольку обычно он перекрывается конвекцией жидкости под действием силы тяжести вдоль градиента плотности.



Рис.18. «Слёзы вина» отчётливо заметные на тени, отбрасываемой бокалом [19]

Наиболее известное проявление эффекта Марангони - «слёзы вина» рис.18, является следствием того, что этанол имеет более низкое, чем у воды, поверхностное натяжение. Если спирт смешивается с водой неоднородно, область с меньшей концентрацией алкоголя будет иметь больший коэффициент поверхностного натяжения и стягивает окружающую жидкость сильнее, чем область с более высокой концентрацией спирта. В результате такая смесь имеет тенденцию перетекать в области, где концентрация алкоголя меньше. Такой областью является мениск у стенки бокала, где испарение наиболее интенсивно.

Растекание жидкости с меньшим поверхностным натяжением на поверхности жидкости с большим поверхностным натяжением – также является проявлением эффекта Марангони. Под этим эффектом понимают движение (течение) в поверхностных слоях, вызываемое градиентом поверхностного натяжения. Обычно неоднородность по поверхностному натяжению обусловлена неодинаковостью состава и температуры в разных точках межфазной поверхности. Течение происходит из области малых в область больших поверхностных натяжений вследствие самопроизвольного уменьшения энергии Гиббса поверхности.

Предположим, что течение в поверхностных слоях следует закону Ньютона, тогда напряжение сдвига составит, уравнение 86:

$$P = d\sigma / dx \quad (86)$$

где σ – расстояние по поверхности в направлении движения жидкости.

Для растекающегося раствора ПАВ градиент поверхностного натяжения можно разложить на 2 множителя:

$$\frac{d\sigma}{dx} = \frac{d\sigma}{dc} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (87)$$

где первый множитель характеризует поверхностную активность ПАВ, а второй – градиент его концентрации в направлении движения.

Скорость ньютоновского течения раствора в межфазном слое, которая пропорциональна напряжению сдвига, можно выразить следующим образом:

$$V = k(d\sigma/dc)\Delta c \quad (88)$$

где k – коэффициент пропорциональности; Δc – разность концентраций в поверхностном слое, записанная вместо градиента концентрации, которую определить крайне трудно.

Из полученного соотношения следует, что скорость поверхностного течения раствора тем выше, чем больше поверхностная активность растворенного вещества и чем больше разность концентраций в направлении движения.

Эффект Марангони играет существенную роль в процессах массопереноса (экстракция, абсорбция и др.). Он проявляется в изменении коэффициента массопередачи благодаря появлению межфазной конвекции и в изменении поверхности фазового контакта (при малой толщине одной из фаз). В частности, эффект Марангони влияет на устойчивость пленок: в зависимости от условий и природы компонентов устойчивость пленок может увеличиваться и уменьшаться. Разрыв пленки под действием эффекта Марангони можно наблюдать в следующем эксперименте. Если в центр тонкого слоя (пленки) воды, находящегося на какой-либо ровной поверхности, нанести каплю спирта, то вода немедленно устремится от места нанесения спирта во все стороны, оставляя поверхность почти сухой – происходит разрыв пленки. Движение в поверхностном слое можно наблюдать в тарелке с водой, на поверхности которой плавают спички. Если спички предварительно собрать в центре тарелки, а затем капнуть на них мыльную воду, то в результате течения поверхностного слоя спички переносятся к краям тарелки.

2.4.3 Межфазное натяжение на границе между взаимно насыщенными жидкостями

При контакте одной жидкости с другой постепенно происходит их взаимное насыщение. В результате разница между поверхностными натяжениями фаз на границе с воздухом уменьшается, что обычно ведет к ухудшению растекания одной жидкости на поверхности другой. В системах из 2 жидкостей, одна из которых вода, наблюдается такое явление, когда жидкость, имеющая меньшее поверхностное натяжение, чем

вода, сначала растекается по поверхности воды, а затем стягивается в каплю с соответствующим краевым углом в результате того, что после взаимного насыщения коэффициент растекания уменьшается почти до 0 или даже становится отрицательным.

Уменьшение коэффициента растекания практически до нуля послужило основанием сформулировать приближенное правило (правило Антонова), которое следует из соотношения, записанного для систем со взаимно насыщенными жидкостями, когда жидкость 2 растекается по жидкости 3:

$$f_2 = \sigma_{3,1}^{\text{нас}} - \sigma_{2,1}^{\text{нас}} - \sigma_{3,2}^{\text{нас}}$$

откуда

$$\sigma_{3,2}^{\text{нас}} = \sigma_{3,1}^{\text{нас}} - \sigma_{2,1}^{\text{нас}} - f_2$$

Условие $f_2 = 0$ отвечает выполнению правила Антонова

$$\sigma_{3,2}^{\text{нас}} = \sigma_{3,1}^{\text{нас}} - \sigma_{2,1}^{\text{нас}},$$

где $\sigma_{3,1}^{\text{нас}}$ и $\sigma_{2,1}^{\text{нас}}$ поверхностное натяжение 2 взаимно насыщенных жидкостей на границе с воздухом; $\sigma_{3,2}^{\text{нас}}$ - межфазное натяжение на границе между взаимно насыщенными жидкостями.

Согласно правилу Антонова межфазное натяжение 2 взаимно насыщенных жидкостей равно разности поверхностных натяжений их взаимно насыщенных растворов на границе с воздухом.

Если жидкости не растекаются друг по другу, то при взаимном их насыщении коэффициент растекания обычно принимает более отрицательное значение, что ведет к увеличению краевого угла и еще большему несоблюдению правила Антонова.

При взаимном насыщении жидкостей изменяется работа адгезии между ними. Работа адгезии между 2 взаимно насыщенными жидкостями (при соблюдении правила Антонова) приблизительно равна удвоенному поверхностному натяжению фазы, имеющей меньшее поверхностное натяжение.

2.4.4 Флотация

Флотация относится к наиболее распространенным методам обогащения полезных ископаемых. Ее значение увеличивается в связи со все возрастающей необходимостью вовлечения в производство бедного ценными компонентами и низкосортного сырья. Этим методом обогащаются около 92 % руд цветных металлов и, кроме того, уголь, графит, сера, кальцит, флюорит, барит и другие природные материалы.

Флотационное обогащение (разделение) основано на различной смачиваемости водой ценных минералов и пустой породы. Применяют пенную, пленочную и масляную флотацию. В наиболее распространенном методе пенной флотации через водную суспензию измельченной руды (пульпу) барботируют воздух, к пузырькам которого прилипают гидрофобные частицы ценного минерала, всплывающие затем на поверхность воды и с образовавшейся пеной снимаются механически для дальнейшей переработки. Пустая порода хорошо смачивается водой и оседает на флотационных машинах. Пленочная флотация заключается в том, что при высыпании измельченной руды на поверхность текущей воды гидрофобные частицы ценного минерала остаются на поверхности, а пустая порода оседает. В процессе редко применяемой масляной флотации используется эмульсия масла в воде, частицы ценного компонента всплывают вместе с каплями масла [4, 15].

Эффективность пенной флотации определяется в основном адгезией между частицей ценного компонента и пузырьком воздуха, а также скоростью установления контакта между ними, т.е. скоростью истечения (разрыва) водной разделяющей их пленки. Рассмотрим равновесное взаимодействие малой твердой частицы с большим пузырьком газа в жидкой среде (рис. 19).

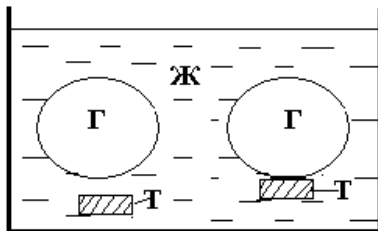


Рис.19. Работа адгезии между пузырьком и частицей флотации

Энергия Гиббса до контакта частицы с газовым пузырьком складывается из межфазного натяжения на границе частица – жидкость $\sigma_{т-ж}$ и межфазного натяжения на границе жидкость – газ (пузырек) $\sigma_{ж-г}$. В условиях контакта частицы с пузырьком энергия Гиббса равна межфазному натяжению на границе частица – газ (в пузырьке) $\sigma_{т-г}$. Таким образом, работа адгезии между частицей и пузырьком составляет уравнение 89:

$$W_a = \sigma_{т-ж} + \sigma_{ж-г} - \sigma_{т-г} \quad (89)$$

Используя закон Юнга, заменим поверхностные натяжения на границе с твердой частицей и получим следующее соотношение 90:

$$W_a = \sigma_{ж-г} (1 - \cos \theta) \quad (90)$$

Таким образом, работа адгезии между частицей и газовым пузырьком определяется в конечном итоге поверхностным натяжением на границе фаз жидкость-газ и краевым углом на поверхности частицы: чем он больше (гидрофобнее частица), тем больше работы адгезии. Очевидно, селективность (избирательность) флотации зависит от разности углов смачивания на частицах ценного минерала и пустой породы.

При подборе условий флотации необходимо учитывать также, что флотирующая (подъемная) сила и сила, прижимающая частицу к пузырьку (сила адгезии), должна быть больше силы тяжести частицы, что достигается измельчением руды до необходимой дисперсности.

Для обеспечения высокой эффективности процесса флотации используют флотационные реагенты, которые по характеру

действия подразделяют на 3 класса: собиратели, пенообразователи и регуляторы. Большинство из них являются поверхностно-активными веществами.

Собиратели (коллекторы) – реагенты, избирательно сорбирующиеся на поверхности минерала, который необходимо перевести в пену и придающие частицам гидрофобные свойства. В качестве собирателей используют вещества, молекулы которых имеют дифильное строение: гидрофильная полярная группа, которая закрепляется на поверхности частиц, и гидрофобный углеводородный радикал. Чаще всего собиратели являются ионными соединениями; в зависимости от того, какой ион является активным, различают собиратели анионного и катионного типов. Реже применяются собиратели, являющиеся неполярными соединениями, не способными к диссоциации. Типичными собирателями являются: ксантогенаты и дитиофосфаты – для сульфидных минералов, натриевые мыла и амины – для несulfидных минералов, керосин – для обогащения угля. Расход собирателей составляет сотни граммов на тонну руды. Собиратели обеспечивают гидрофобизацию поверхности частиц флотируемого минерала и, соответственно, увеличение межфазного натяжения $\sigma_{т-ж}$ и уменьшение поверхностного натяжения $\sigma_{т-г}$, т.е. в конечном счете – увеличение угла смачивания. Собиратели должны селективно адсорбироваться на частицах минерала (или частицах пустой породы), поэтому как правило, они закрепляются на поверхности благодаря специфическим силам. Их молекулы имеют полярную часть, обладающую специфическим сродством к данному минералу, и неполярную – углеводородный радикал, который гидрофобизирует поверхность частицы и обеспечивает ее «сродство» к пузырьку газа. Например, при флотационном обогащении медных и свинцовых руд используют ксантогенаты, образующие нерастворимые соединения с ионами этих металлов.

Регуляторы – применяют для увеличения избирательности флотационного процесса; они изменяют pH (кислоты, щелочи), снижают смачиваемость минералов и активизируют флотацию (соли с флотационно-активными ионами, например, сульфид натрия для образования гидрофобных сульфидов на поверхно-

сти минералов), улучшают смачиваемость пустой породы, уменьшают вредное влияние находящихся в пульпе ионов и т.д.

Пенообразователи – предназначены для улучшения диспергирования воздуха и придания устойчивости минерализованным пенам. Пенообразователями служат слабые поверхностно-активные вещества. Расход пенообразователей составляет десятки граммов на тонну руды.

Все большее применение находит ионная и молекулярная флотация, основанная на естественной и искусственно создаваемой способности частиц веществ ионно-молекулярной или коллоидной степени дисперсности переходить на поверхности пузырьков пены. Собиратель, как правило, образует с ионом нерастворимое гидрофобное соединение.

2.5 Адсорбционные взаимодействия. Адсорбция ПАВ. Состояние поверхностных пленок

С термодинамической точки зрения адсорбция является самопроизвольным процессом выравнивания химических потенциалов веществ в объеме системы и межфазном (поверхностном) слое. Этот процесс происходит вследствие стремления к минимуму поверхностной энергии или энергии Гиббса всей системы. Адсорбцию можно рассматривать как взаимодействие молекул адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента. Такое представление этого явления оказалось общим и удобным, особенно для адсорбции на твердых адсорбентах, когда возникают трудности экспериментального определения межфазного натяжения. Кроме того, такая интерпретация адсорбции открывает возможность изучения природы адсорбционного взаимодействия.

2.5.1 Адсорбция на границе газ-твёрдое тело

При адсорбции газов на твёрдых телах описание взаимодействия молекул адсорбата и адсорбента представляет собой весьма сложную задачу, поскольку характер их взаимодействия, определяющий характер адсорбции, может быть различным. Поэтому обычно задачу упрощают, рассматривая два крайних случая, когда адсорбция вызывается физическими или химическими силами – соответственно физическую и химическую адсорбцию.

Физическая адсорбция возникает за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Она характеризуется обратимостью и уменьшением адсорбции при повышении температуры, т.е. экзотермичностью, причем тепловой эффект физической адсорбции обычно близок к теплоте сжижения адсорбата (10 – 80 кДж/моль). Таковой является, например, адсорбция инертных газов на угле.

Химическая адсорбция (хемосорбция) осуществляется путем химического взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата. Хемосорбция обычно необратима; химическая адсорбция, в отличие от физической, является локализованной, т.е. молекулы адсорбата не могут перемещаться по поверхности адсорбента. Так как хемосорбция является химическим процессом, требующим энергии активации порядка 40 – 120 кДж/моль, повышение температуры способствует её протеканию. Следует подчеркнуть, что явления физической и химической адсорбции четко различаются в очень редких случаях.

Расчет величины адсорбции, осуществляется согласно уравнениям 91 и 92:

$$\Gamma = \frac{x \text{ кмоль}}{S \text{ м}^2} \quad (91)$$

где: Γ – величина адсорбции; x – количество адсорбата, кмоль
 S – площадь адсорбента, м^2 . В случае, если площадь адсорбента измерить трудно, то площадь его поверхности заменяют его массой, уравнение 92:

$$\Gamma = \frac{x \text{ кмоль}}{m \text{ кг}} \quad (92)$$

В данном случае (поглощение газа твёрдым адсорбентом) адсорбция является функцией температуры и газового давления: $\Gamma = f(T, P)$. Адсорбция происходит при постоянной температуре ($T = \text{const}$). Величина адсорбции является функцией аргумента P : $\Gamma = f(P)$. Это равенство имеет графическое выражение, рис.20, которое называется изотермой адсорбции.

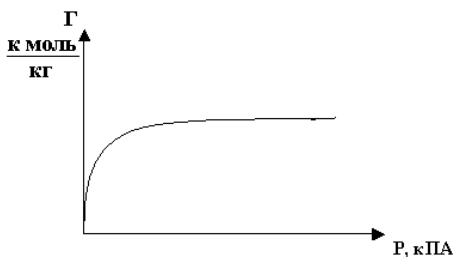


Рис.20. Изотерма адсорбции

Процесс хемосорбции один из часто встречающихся процессов в металлургии. Окислительный обжиг является классическим примером, где данный процесс имеет место быть. Рассмотрим процесс хемосорбции кислорода на поверхности сульфида железа - пирротина с образованием окисульфидных комплексов. Исходным пирротинном служил пирротин состава $\text{Fe}_{0,855}\text{S}$.

Изучение процесса хемосорбции удобно проводить с помощью термического анализ, например, на дифференциальном сканирующем калориметре STA 409 PC/PG компании NETZSCH в воздушной среде. Результаты ДСК анализа представлены на рисунке 21.

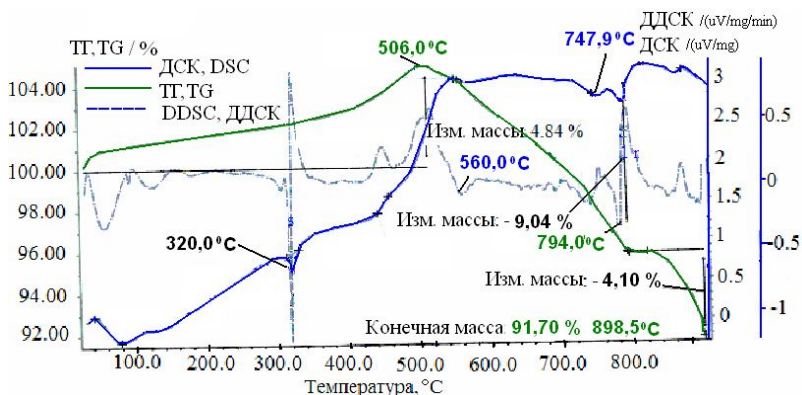


Рис. 21. Результаты ДСК пирротина состава $\text{Fe}_{0,855}\text{S}$ в воздушной среде

На основании результатов ТГ и ДСК синтетического пирротина состава $\text{Fe}_{0,855}\text{S}$ в атмосфере воздуха следует, что при температуре выше 480°C наблюдается увеличение массы образца, которое достигает своего максимума (4,84 %) при температуре 506°C . При дальнейшем повышении температуры происходит уменьшение массы образца.

Такое увеличение массы свидетельствует о процессе хемосорбции кислорода на поверхности пирротина. Если использовать такие кинетические методы исследования, как методы Фридмана и Озавы-Флинн-Уолла, описывающие стадийность процессов, то можно получить результаты по каждой стадии процесса хеморбции на поверхности пирротина. В данном случае эти методы говорят о том, что процесс хемосорбции сопровождается дополнительными химическими превращениями, т.е. происходит образование первичных сульфатов. При $540\text{--}560^\circ\text{C}$ происходит взаимодействие первичных сульфатов с сульфидным ядром. Величина энергии активации равна 30 кДж/моль , такая величина соответствует процессам, лимитируемым диффузионными стадиями. Финальной стадией анализа процесса хеморбции является построение кинетической модели процесса. Такая модель представляет собой схему, где дается информация об исходном веществе, промежуточном и конечном продуктах.

2.5.2 Закон Генри

В условиях адсорбционного равновесия химические потенциалы адсорбата в поверхностном слое и объемной фазе равны:

$$\mu^s = \mu; \mu_0^s + RT \ln a^s = \mu_0 + RT \ln a \quad (93)$$

где μ^s, μ - химические потенциалы адсорбата в поверхностном слое и объеме, соответственно; a^s, a активности адсорбата в поверхностном слое и объеме, соответственно.

Тогда:
$$\frac{a^s}{a} = \exp\left(-\frac{\mu_0^s - \mu_0}{RT}\right) = K_\Gamma \quad (94)$$

где K_Γ – константа распределения, называемая константой Генри.

Для неэлектролитов $a = \gamma c$ и тогда:

$$\frac{A\gamma^s}{\gamma c} = K_\Gamma, \quad A = K_\Gamma \frac{\gamma c}{\gamma^s} \quad \text{или} \quad D = \frac{A}{c} = K_\Gamma \frac{\gamma}{\gamma^s} \quad (95)$$

где A – величина адсорбции, c – концентрация в объеме, γ^s, γ – коэффициенты активности адсорбата в поверхностном слое и объеме, соответственно, D – коэффициент распределения.

Уравнения 94 и 95 отражают изотерму адсорбции при любых концентрациях. Однако коэффициенты активности зависят от концентрации и вид зависимости чаще всего неизвестен. Но для бесконечно разбавленных растворов можно считать, что коэффициенты активности равны единице. Тогда, можно сформулировать: *при разбавлении системы (уменьшении давления) коэффициент распределения стремится к постоянной величине, равной константе Генри. Это и есть закон Генри.* Относительно A он имеет вид, уравнение 96 [4, 15, 17]:

$$A = K_\Gamma c, \quad A = K'_\Gamma p \quad (96)$$

При адсорбции на твердых адсорбентах область действия этого закона мала из-за неоднородности поверхности. Но даже на однородной поверхности с увеличением концентрации веще-

ства или давления пара наблюдаются отклонения от линейной зависимости. Это связано с тем, что, например, при положительной адсорбции концентрация адсорбата растет быстрее в поверхностном слое, чем в объеме, соответственно, коэффициент активности адсорбата в поверхностном слое начинает раньше отклоняться от единицы.

2.5.3 Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

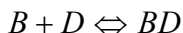
Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюр вывел в 1917 г. для границы раздела твердое тело – газ, однако положения, положенные в его основу, справедливы для любой границы.

Ленгмюр исходил из следующих предположений:

- адсорбция есть квазихимическая реакция между адсорбатом и адсорбционными центрами поверхности адсорбента;
- адсорбция локализована (молекулы не перемещаются по поверхности) на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует с одной молекулой адсорбата. В результате образуется мономолекулярный слой;
- адсорбционные центры энергетически эквивалентны;
- адсорбируемые молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Рассмотрим единицу поверхностного слоя, находящегося в равновесии с газовой фазой адсорбата.

На основании выше приведенных предположений, процесс адсорбции можно представить следующим равновесием:



где В – адсорбционные центры поверхности; D – адсорбат; BD – комплекс, образующийся на поверхности.

Константа этого равновесия (без учета коэффициентов активности) равна:

$$K = \frac{C_{BD}}{C_B \cdot C_D} \quad (97)$$

В этом соотношении:

$C_{BD} - A$ (величина адсорбции); C_B – число свободных адсорбционных центров $A_0 = A_\infty - A$ (A_∞ предельная адсорбция); $C_D = c$ (концентрация адсорбата).

Подставляя эти величины в 97, получим:

$$K = \frac{A}{(A_\infty - A)c} \quad (98)$$

или $A = A_\infty \cdot K \cdot c - A \cdot K \cdot c$. Окончательно имеем:

$$A = A_\infty \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \quad (99)$$

Это выражение называется *уравнением изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра*.

Поскольку концентрации паров и газов пропорциональны парциальным давлениям, то выражение 99 можно выразить через парциальное давление пара или газа:

$$A = A_\infty \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P} \quad (100)$$

Уравнения 99 и 100 часто представляют относительно степени заполнения поверхности θ , т.е. отношения A/A_∞ :

$$\theta = \frac{A}{A_\infty} = \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} = \frac{c}{K' + c} \quad (101)$$

и

$$\theta = \frac{A}{A_\infty} = \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P} = \frac{P}{K' + P} \quad (102)$$

где $K' = 1/K$.

При $c, P \rightarrow 0$ получаем:

$$A = A_\infty K c \text{ и } \theta = K c \quad (103)$$

$$\text{и } A = A_\infty K P \text{ и } \theta = K P \quad (104)$$

Эти выражения соответствуют закону Генри, так как $A_\infty K = K_H$. Таким образом, уравнение Ленгмюра включает уравнение закона Генри, как частный случай.

При больших концентрациях и давлениях уравнения 99 – 102 переходят в:

$$A = A_\infty \text{ и } \theta = 1 \quad (105)$$

Экспериментальное определение A_∞ позволяет рассчитать удельную поверхность адсорбента:

$$s_{\text{уд}} = A_\infty N_A \omega_0 \quad (106)$$

где N_A – число Авогадро; ω_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в поверхностном слое.

Экспериментальные данные по определению изотермы адсорбции обычно обрабатывают, преобразовав уравнение Ленгмюра в линейную форму. Для этого числитель переносят в знаменатель, а знаменатель – в числитель:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty \cdot K \cdot C} + \frac{1}{A_\infty} \quad (107)$$

умножив на C , получим:

$$\frac{C}{A} = \frac{C}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty \cdot K} \quad (108)$$

Эта линейная зависимость позволяет определить графически все параметры уравнения Ленгмюра, поскольку тангенс угла наклона прямой дает $1/A_\infty$, а экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок равный $1/(A_\infty \cdot K)$ [17].

Существует и полимолекулярная теория – теория Поляни. Теория полимолекулярной адсорбции, основана на следующих основных положениях:

1. Адсорбция вызвана только физическими силами.
2. Поверхность адсорбента однородна, т.е. на ней нет активных центров; адсорбционные силы образуют непрерывное силовое поле вблизи поверхности адсорбента.
3. Адсорбционные силы действуют на расстоянии, большем размера молекулы адсорбата. Иначе говоря, у поверхности адсорбента существует некоторый адсорбционный объем, который при адсорбции заполняется молекулами адсорбата.
4. Притяжение молекулы адсорбата поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном объеме других молекул, вследствие чего возможна полимолекулярная адсорбция.
5. Адсорбционные силы не зависят от температуры и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не меняется.

2.5.4 Уравнение Фрейндлиха

Теоретические представления, развитые Ленгмюром и Поляни, в значительной степени идеализируют и упрощают истинную картину адсорбции. На самом деле поверхность адсорбента неоднородна, между адсорбированными частицами имеет место взаимодействие, активные центры не являются полностью независимыми друг от друга и т.д. Все это усложняет вид уравнения изотермы. Г. Фрейндлих показал, что при постоянной температуре число молей адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящееся на единицу массы адсорбента (т.н. удельная адсорбция x/m), пропорционально равновесному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для веществ, адсорбируемых из раствора) адсорбента, возведенным в некоторую степень, которая всегда меньше единицы:

$$\begin{aligned} A &= KP^{1/n}; \\ A &= Kc^{1/n}, \end{aligned} \quad (109)$$

где A – абсолютная величина адсорбции; K , n – постоянные для данной адсорбционной системы; c – равновесная концентрация; P – давление газа.

Величина $1/n$ характеризует степень приближения изотермы к прямой. Вид изотермы адсорбции совпадает с изотермой Ленгмюра. В области малых концентраций $1/n = 1$ и уравнение 109 принимает вид:

$$A = Kc \quad (109)$$

Адсорбция прямо пропорциональна концентрации. В области больших концентраций $1/n=0$ и $A = A_{\infty}$, адсорбция имеет максимальное значение. В области средних концентраций наблюдается нелинейная зависимость $A = f(c)$. Для нахождения коэффициентов в уравнении Фрейндлиха уравнение логарифмируют:

$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln c$$

Затем по экспериментальным данным строят график зависимости $\ln A = f(\ln c)$ рис.22.

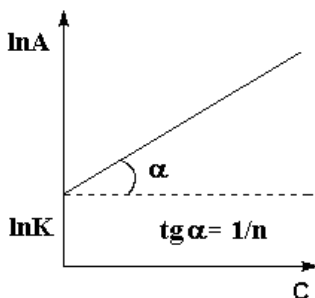


Рис.22. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха

Экстраполяция зависимости $\ln A = f(\ln C)$ на ось ординат дает отрезок, равный $\ln K$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $1/n$. Определив параметры уравнения изотермы адсорбции, можно рассчитать величину адсорбции в области средних концентраций.

2.5.5 Адсорбция на границе раствор – газ

Граница раздела фаз жидкость – газ гладкая и однородная, поэтому в данном случае нельзя использовать представления об активных центрах, молекулы адсорбата могут свободно перемещаться по поверхности раздела. Так как поверхностный слой формируется в результате самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии, а поверхностная энергия G^s определяется уравнением $G^s = \sigma s$, то на поверхности оказывается то вещество, которое обеспечивает наименьшее поверхностное натяжение σ , возможное в данных условиях.

Так при растворении ПАВ в воде на поверхности оказываются молекулы ПАВ, а при растворении в воде ПИВ на поверхности оказываются молекулы воды.

Этот процесс перехода молекул ПАВ из объемной фазы в поверхностный слой пойдет самопроизвольно в сторону уменьшения σ до тех пор, пока не скомпенсируется встречным процессом диффузии, обусловленным разностью концентраций

компонента в поверхностном слое и объеме фазы, т.е., в состоянии равновесия значения концентрации в поверхностном слое и объеме фазы будут разными. Подвижное равновесие характеризуется минимумом свободной энергии всей системы в целом и определенной разностью концентраций в поверхностном слое и объеме.

Для i -го компонента:

$$n_i = n_{i_s} - n_{i_v}$$

где n_i - избыток молей i -го компонента в поверхностном слое по сравнению с объемом фазы; n_{i_s} - количество молей в поверхностном слое; n_{i_v} - количество молей в объеме. Этот избыток

растворенного вещества, отнесенный к единице поверхности, называют гиббсовской адсорбцией Γ :

$$\Gamma_i = n_i/s \quad (110)$$

Таким образом, адсорбция – это самопроизвольный изотермический процесс сгущения массы растворенного вещества в поверхностном слое, вызванный избытком свободной энергии и сопровождающийся уменьшением поверхностного натяжения. Связь между гиббсовской адсорбцией растворенного вещества и изменениями поверхностного натяжения устанавливаются уравнением Гиббса, которое для разбавленных растворов при постоянной температуре имеет вид:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (111)$$

Если известна зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации, то можно рассчитать и построить изотерму адсорбции компонента на границе раствор-газ.

Из адсорбционного уравнения Гиббса следует, что направление процесса, т.е. концентрирование вещества в поверхностном слое, или, наоборот, переход его в объемную фазу, определяется знаком производной $\frac{d\sigma}{dc}$. Эта производная определяет и

знак гиббсовской адсорбции. Таким образом, величина $\frac{d\sigma}{dc}$ может служить характеристикой поведения веществ при адсорбции. Чтобы исключить влияние концентрации на производную, берут ее предельное значение при $c \rightarrow 0$: эту величину П.А. Ребиндер назвал *поверхностной активностью*:

$$g = -\left(\frac{d\zeta}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} \quad (112)$$

Если с увеличением концентрации вещества поверхностное натяжение уменьшается (что характерно для ПАВ), т.е. если $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, то $\Gamma > 0$ (положительная адсорбция). Пределом положительной адсорбции служит полное насыщение поверхностного слоя молекулами растворенного вещества. Если поверхностное натяжение увеличивается с ростом концентрации, т.к. $\frac{d\sigma}{dc} > 0$, то $\Gamma < 0$ (отрицательная адсорбция). Иначе говоря, концентрация растворенного вещества в поверхностном слое меньше, чем в объеме. Если поверхностное натяжение не зависит от концентрации. То $\frac{d\sigma}{dc} = 0$, $\Gamma = 0$ (адсорбция отсутствует). Два последних случая наблюдаются при растворении ПИВ.

Исследуя поверхностное натяжение водных растворов ПАВ, Дюкло и Траубе установили зависимость между поверхностной активностью и числом углеродных атомов для низких членов гомологического ряда жирных кислот. Эта важная зависимость получила название правила Дюкло-Траубе [17].

При увеличении числа углеродных атомов (n) в гомологическом ряду в арифметической прогрессии поверхностная активность (g) возрастает в геометрической прогрессии, причем увеличение углеродной части молекулы на одну группу $-\text{CH}_2$ соответствует возрастанию поверхностной активности в 3 – 3,5 раза:

$$\frac{g_n + 1}{g_n} = 3,0 + 3,5 \quad (113)$$

Причина этой зависимости заключается в том, что с увеличением длины углеводородной цепи уменьшается растворимость жирной кислоты и тем самым увеличивается стремление ее молекулы перейти из объема в поверхностный слой.

С учетом того, что вода является полярным растворителем, а воздух по отношению к воде является неполярной фазой, можно представить структуру адсорбционного слоя следующим образом. При малой концентрации адсорбционных молекул в поверхностном слое молекулы ПАВ расположены в поверхностном слое горизонтально и как бы плавают на поверхности воды, при этом полярные группы остаются в воде, а углеводородные цепи лежат на поверхности (псевдогазовые пленки). При повышении концентрации ПАВ усиливается взаимодействие углеводородных цепей между собой, их углеводородные радикалы отрываются от поверхности воды, при насыщении адсорбционного слоя создается возможность образования «молекулярного частокола Ленгмюра» из вертикально расположенных молекул.

2.5.6 Адсорбция на границе твердое тело-раствор

Адсорбция растворимых веществ твердыми адсорбентами является более сложным случаем, чем адсорбция газов, т.к. из жидкой фазы могут адсорбироваться по меньшей мере 2 компонента: растворитель и растворенное вещество (одно или несколько), поэтому молекулы растворителя могут конкурировать с молекулами адсорбата за места на поверхности адсорбента.

При рассмотрении адсорбции из раствора на твердом теле различают молекулярную адсорбцию, адсорбцию электролитов и ионообменную адсорбцию.

2.5.6.1 Молекулярная адсорбция

Неэлектролиты и слабые электролиты адсорбируются на поверхности воды в виде молекул; такой процесс называют молекулярной адсорбцией.

При адсорбции из жидких растворов поверхность адсорбента всегда полностью занята молекулами растворителя и растворенного вещества. Растворенное вещество может адсорбироваться, только вытесняя из поверхностного слоя молекулы растворителя, т.е. происходит обменная молекулярная адсорбция.

Применительно к адсорбции из бинарного раствора используется уравнение Гиббса, которое в данном случае принимает вид:

$$\Gamma_2 = -(1 - x_2) \frac{a_2}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (114)$$

где Γ_2 – величина гиббсовской адсорбции растворенного вещества (для растворителя принимается индекс 1); x_2 – молярная доля растворенного вещества; a_2 – активность растворенного вещества, которая связана с концентрацией через коэффициент активности γ_2 следующим образом:

$$a_2 = \gamma_2 c, \quad (115)$$

где c – концентрация растворенного вещества; σ – поверхностное натяжение на границе 2 фаз твердое тело – жидкость.

Это уравнение справедливо для всей области концентраций. Для равновесных растворов, когда $x_2 \rightarrow 0$, получаем уравнение Гиббса для равновесных растворов, уравнение 116:

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (116)$$

С ростом концентрации раствора адсорбция на границе твердое тело – раствор возрастает до предельного значения Γ_∞ . В разбавленном растворе $\gamma_2 = 1$ и $a_2 = c$, поэтому для растворенного вещества уравнение 116 переходит в широко используемое адсорбционное уравнение Гиббса.

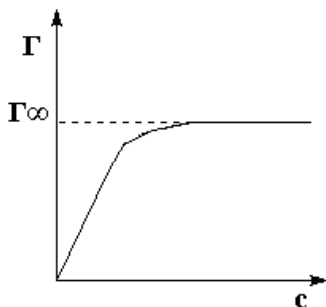


Рис. 23. Изотерма адсорбции на границе твердое тело – раствор

Величину гиббсовской адсорбции можно легко определить экспериментально:

$$\Gamma_2 = \frac{(c_0 - c_v)V}{s}$$

где c_0 – исходная концентрация растворенного вещества в объеме (до адсорбции); c_v – равновесная концентрация растворенного вещества в объеме (после адсорбции); V – объем жидкой фазы, из которого происходит адсорбция; s – поверхность раздела фаз.

Величина адсорбции зависит от свойств адсорбата и адсорбента и природы растворителя. Влияние природы растворителя определяется правилом Шилова: *чем лучше растворяется адсорбат в растворителе, тем хуже он адсорбируется поверхностью твердого адсорбента; чем хуже растворяется – тем лучше адсорбируется.*

При адсорбции соблюдается принцип подобия: неполярный адсорбтив лучше адсорбируется на неполярном адсорбенте, а полярный – на полярном. Адсорбируемость веществ на границе раздела конденсированных фаз А/С определяется правилом уравнивания Л.А. Ребиндера: вещество В может адсорбироваться на границе раздела фаз А/С, если оно будет уравнивать полярности этих фаз. Полярность можно характеризовать диэлектрической постоянной ϵ .

При соблюдении условия $\epsilon_A > \epsilon_B > \epsilon_C$ или $\epsilon_A < \epsilon_B < \epsilon_C$ на межфазной границе А/С идет адсорбция вещества В.

Так как тепловой эффект процесса адсорбции имеет отрицательное значение, то с повышением температуры адсорбция уменьшается.

При адсорбции ПАВ из неполярных растворителей полярными адсорбентами выполняется обращенное правило Дюкло – Траубе: *с ростом длины радикала адсорбция уменьшается.*

2.5.6.2 Адсорбция сильных электролитов

Адсорбция электролитов не укладывается в рамки учения о молекулярной адсорбции, т.к. адсорбент может по – разному адсорбировать ионы, на которые распадается молекула электролита в растворе. Наибольшее практическое значение имеют водные растворы электролитов, которые и будут рассматриваться. Природа адсорбентов имеет существенное значение, т.к. ионы адсорбируются только на поверхностях, состоящих из ионов или полярных молекул. Микроучастки поверхности, несущие определенный заряд, адсорбируют противоположный знак, непосредственно не адсорбируются, но под действием сил электрического притяжения остаются вблизи адсорбированных ионов, образуя с ними двойной электрический слой. Адсорбция ионов на поверхности твердого тела является избирательной адсорбцией.

Поглощаться поверхностью будет тот ион, химический потенциал которого в растворе выше, чем в твердой фазе, поэтому почти всегда один из ионов адсорбируется селективно (избирательно). Преимущественно на поверхности твердого адсорбента будут адсорбироваться ионы, входящие в состав данной поверхности (или изоморфные с ней).

Ряды ионов, составленные в порядке уменьшения их способности связывать среду, называются лиотропными рядами Гофмейстера. Одновалентные катионы можно поставить в следующий ряд по возрастающей способности адсорбироваться:



Адсорбционная способность ионов весьма сильно зависит также от их валентности. Чем больше валентность иона, тем сильнее он притягивается противоположно заряженными микроучастками к поверхности. Катионы различной валентности по из возрастающей адсорбционной способности можно расположить в следующий ряд:



2.5.7 Изотермы адсорбции и поверхностного натяжения ПАВ

Большие значения поверхностной активности ПАВ предполагают достаточно малые концентрации ПАВ в растворе. Поэтому это позволяет пренебречь разницей между величинами адсорбции A и Γ , т.е. $A \approx \Gamma$ отсюда следует, что для растворов ПАВ все уравнения адсорбции, включающие величину адсорбции A , будут также справедливы, если заменить A на Γ .

Применительно к адсорбции неионогенных ПАВ закон Генри имеет вид:

$$A = \Gamma = K_{\Gamma} c \quad (117)$$

В такой записи закон Генри можно сопоставить с адсорбционным уравнением Гиббса (118):

$$A = \Gamma = K_{\Gamma} c = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (118)$$

Разделив переменные и проинтегрировав это уравнение в пределах от σ_0 (поверхностное натяжение чистого растворителя) до σ и, соответственно, от $c=0$ до c , получим:

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = - \int_0^c K_{\Gamma} RT dc \quad (119)$$

После интегрирования получим:

$$\sigma = \sigma_0 - K_{\Gamma} RT c \quad (120)$$

Таким образом, в области действия закона Генри поверхностное натяжение раствора ПАВ линейно уменьшается с ростом концентрации, а из уравнений 118-120 следует, что:

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right) = RTK_{\Gamma} \quad (121)$$

При увеличении концентрации ПАВ закон Генри перестаёт соблюдаться, и адсорбция описывается уравнением Ленгмюра. Тогда:

$$A = \Gamma = A_{\infty} \cdot \frac{Kc}{1 + Kc} = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (122)$$

Разделив переменные, получим:

$$-d\sigma = A_{\infty} \cdot RT \cdot \frac{Kdc}{1 + Kc} \quad (123)$$

или

$$-\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = A_{\infty} RT \int_0^c \frac{Kdc}{1 + Kc} = A_{\infty} RT \int_0^c d \ln(1 + Kc) \quad (124)$$

так как $d(1+Kc)=Kdc$.

После интегрирования получим *уравнение Шишковского*:

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\infty} RT \ln(1 + Kc) \quad (125)$$

Для ионогенных ПАВ аналогичные зависимости имеют вид:

$$\sigma = \sigma_0 - K_{\Gamma} RT c_{\pm}^{\nu} \quad (126)$$

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\infty} RT \ln(1 + Kc_{\pm}^{\nu}) \quad (127)$$

где $c_{\pm}$ - средняя ионная концентрация; $\nu = \nu_- + \nu_+$ - стехиометрические коэффициенты аниона и катиона, соответственно.

Правило Дюкло-Траубе. Изменение работы адсорбции $\Delta W_{\text{адс}}$ или энергии Гиббса адсорбции, взятой с обратным знаком $-\Delta G_{\text{адс}}$, можно представить в виде:

$$\Delta W_{\text{адс}} = -\Delta G_{\text{адс}} = wN_A n \quad (128)$$

где w – работа адсорбции молекулы ПАВ, отнесенная к одной CH_2 -группе; N_A – число Авогадро; n – число CH_2 -групп в молекуле ПАВ.

Константа Генри связана с работой адсорбции соотношением:

$$K_{\Gamma} = \frac{A}{c} = \exp \left[\frac{\Delta W_{adc}}{RT} \right] = \exp \left[\frac{wN_A n}{RT} \right] \quad (129)$$

Это соотношение показывает, что K_{Γ} , а, следовательно, и поверхностная активность возрастает в кратное число раз при увеличении числа CH_2 -групп в молекуле ПАВ. Для двух соседних членов гомологического ряда ПАВ при постоянной температуре отношение поверхностных активностей имеет вид:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \exp \left[\frac{wN_A}{RT} \right] = \text{const} \quad (130)$$

Выражение 130 отражает правило Дюкло-Траубе. Оно является постоянной величиной и для водных растворов ПАВ при температуре 20°C составляет $\approx 3,2$ [15, 17].

2.5.8 Типы поверхностных пленок

Мономолекулярный слой ПАВ на поверхности подлежащей жидкости может формироваться как в результате адсорбции молекул ПАВ из раствора, так и при нанесении раствора ПАВ непосредственно на поверхность подложки с дальнейшим его растеканием. Достижение равновесия в обоих случаях приводит систему к одним и тем же параметрам. В зависимости от условий, природы ПАВ и подложки образуются поверхностные пленки, которые по свойствам подобны веществам в 3 агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом.

Возможность самопроизвольного образования пленки на поверхности тел определяется соотношением между работой адгезии пленки к поверхности подложки и работой когезии вещества пленки или коэффициентом растекания по Гаркинсу. Пленка может образоваться только в том случае, если работа адгезии больше работы когезии растекающегося вещества (коэффициент растекания имеет положительный знак). Если подложка жидкая и наблюдается взаимное насыщение фаз, растекание может перейти в нерастекание – пленка соберется в линзу,

как это происходит, например, при нанесении бензола на поверхность воды.

Пленки, образованные при сплошном заполнении поверхностного слоя, называют конденсированными. Они могут быть жидкими и твердыми. Твердые пленки обладают структурой, подобной структуре твердого тела. Такая пленка, если и течет, то очень медленно.

Твердые пленки сравнительно редко получают методом растекания. Это связано, главным образом, с тем, что их образуют вещества, характеризующиеся большой работой когезии, которая часто превышает работу адгезии к подлежащей жидкости, и поэтому не реализуется условие растекания. Такие вещества не способны к обратимому самопроизвольному образованию пленок на данной подложке. Обратимые конденсированные пленки ПАВ чаще бывают жидкими. Их можно рассматривать как двумерные жидкие кристаллы. Молекулы в жидких пленках достаточно легко передвигаются относительно друг друга, а сами пленки могут свободно течь по поверхности.

Пленки способны переходить в газообразные. Причиной такого перехода является возрастание кинетической энергии молекул и собственно уменьшение когезионного взаимодействия.

Возможность существования поверхностных пленок в различных агрегатных состояниях впервые было наглядно показано Ленгмюром. Он специально сконструировал весы для измерения поверхностного двумерного давления.

По зависимости поверхностного давления пленки от площади поверхности, приходящейся на 1 молекулу (1 моль) вещества пленки, можно судить о состоянии пленки. Эта зависимость аналогична изотерме Ван-дер-Ваальса для реальных газов и паров.

Изотермы поверхностного давления позволяют не только установить тип поверхностной пленки, но и определить размеры и форму молекул ПАВ, образующих пленку. Если площадь s_m^0 , на которой размещен таким образом 1 моль вещества, разделить на число Авогадро, то получим площадь, непосредственно занимаемую одной молекулой.

2.6 Ионообменная адсорбция. Хроматография

2.6.1 Классификация ионитов

Если на поверхности адсорбента уже адсорбирован электролит, то при контакте этого сорбента с другим электролитом почти всегда в той или иной степени наблюдается обменная адсорбция, или точнее, обмен ионов между двойным электрическим слоем сорбента и средой. При этом твердая фаза поглощает из раствора ионы одного знака (катиона или аниона) и вместо них выделяет эквивалентное число других ионов того же знака.

Обменная адсорбция имеет ряд особенностей:

1. обменная адсорбция специфична, т.е. для данного адсорбента к обмену веществ способны только определенные ионы.
2. обменная адсорбция не всегда обратима.
3. обменная адсорбция протекает более медленно, чем молекулярная адсорбция.
4. при обменной адсорбции может изменяться pH среды. Это наблюдается в том случае, когда обмениваемый адсорбентом ион является водородным или гидроксил-ионом.

В ионообменной адсорбции вместо термина адсорбция, используется термин сорбция (поглощение). Сорбенты, способные к обмену ионов, называют ионообменными или ионитами.

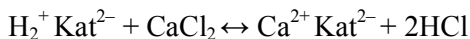
Иониты классифицируют:

- по происхождению (природные и синтетические);
- по составу (неорганические и органические);
- по знаку зарядов обменивающихся ионов (катиониты – вещества кислотного типа, обменивающиеся с раствором катионами, аниониты – основные сорбенты, обменивающиеся с раствором анионами, и амфолиты – вещества, которые могут обмениваться и катионами и анионами).

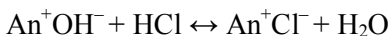
Широкое распространение получили синтетические органические иониты – ионообменные смолы. Это нерастворимые гели (полиэлектролиты) с органической способностью к набуханию. Эти вещества состоят из жесткой высокомолекулярной матрицы (трехмерная сетка, каркас), включающей фиксированные ионы

одного знака и подвижные противоионы другого знака, которые способны обмениваться на ионы из раствора [15, 17].

В качестве примера рассмотрим ионообменный процесс обессоливания (деминерализация) воды (удаление CaCl_2 , MgCl_2 и т.д.). Засоленная вода пропускается через 2 колонки, заполненные: одна катионитом в H^+ - форме, другая анионитом в OH^- - форме. На катионите происходит поглощение из воды Ca^{2+} , Mg^{2+} - и замена их на ионы H^+ по схеме:



При последующем поступлении воды, содержащей HCl , на анионите происходит замена OH^- - группы ионита эквивалентным числом анионов Cl^- кислоты по схеме:



На выходе из колонки с анионитом получают деминерализованную воду, не уступающую по степени очистки дистиллированной воде.

Более подробный анализ данной темы докторантам предлагается на других дисциплинах, касающихся процессов экстракции и сорбции.

2.6.2 Сущность и классификация методов хроматографии

Хроматография (от др.-греч. Χρῶμα – цвет) - динамический сорбционный метод разделения и анализа смесей веществ, а также изучения физико-химических свойств веществ. Метод основан на распределении веществ между двумя фазами – неподвижной (твердая фаза или жидкость, связанная на инертном носителе) и подвижной (газовая или жидкая фаза, элюент). Название метода связано с первыми экспериментами по хроматографии, в ходе которых разработчик метода Михаил Цвет разделял ярко окрашенные растительные пигменты (1900 г.). Первое сообщение о разработке метода хроматографии было сделано Цветом 30 декабря 1901 года на XI Съезде естествоиспытателей и врачей в С.-Петербурге. Первая печатная работа по хромато-

графии была опубликована в 1903 году в журнале Труды Варшавского общества естествоиспытателей. Впервые термин хроматография появился в двух печатных работах Цвета в 1906 году, опубликованных в немецком журнале *Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft*.

Метод хроматографии основан на распределении компонентов смесей между двумя фазами – неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную. Поэтому, если компоненты смеси находятся в различных фазах, то разделение не представляет труда. В случае, когда компоненты смеси образуют одну фазу, задача существенно усложняется. Тогда метод хроматографии прибегает к изменению агрегатного состояния отдельных компонентов (к примеру, добиваться их выпадения в осадок) или же применяет химические или физические методы разделения. Применяемые в хроматографии физические методы разделения основаны на кинетических явлениях или фазовых равновесиях.

Дистилляция, кристаллизация, экстракция и адсорбция – в основе всех этих методов разделения, используемых в хроматографах, лежит изменение фазовых равновесий. Во время применения данных методов в хроматографах молекулы веществ, которые образуют смесь, переходят через границу раздела фаз, стремясь к такому распределению, при котором в каждой фазе устанавливается постоянная равновесная концентрация. При близости свойств компонентов исследуемой смеси достаточной степени разделения в хроматографе можно достигнуть только многократным повторением элементарного акта разделения. В таких случаях полное разделение в хроматографах достигается только для простых систем, которые содержат не более трех компонентов. Примером является использование многократного разделения в насадочных или тарельчатых ректификационных колоннах (хроматографа). Для получения более полного разделения метод хроматографии использует наложение действия кинетического фактора на эффект, вызываемый многократным установлением фазовых равновесий.

Хроматография получает высокую эффективность разделения, если фазовые переходы повторяются многократно в про-

цессе разделения. Так как в хроматографии фазовые переходы связаны с поверхностью раздела, то подвижная и неподвижная фазы должны обладать большой поверхностью соприкосновения, а из-за наличия диффузионных процессов, снижающих эффективность разделения, фазы должны иметь относительно небольшую толщину взаимодействующего слоя.

В изучении метода хроматографии необходимо знать ряд определений:

1. Колонка – содержит хроматографический сорбент, выполняет функцию разделения смеси на индивидуальные компоненты.

2. Элюент – подвижная фаза: газ, жидкость или (реже) сверхкритический флюид.

3. Неподвижная фаза – твердая фаза или жидкость, связанная на инертном носителе, в адсорбционной хроматографии – сорбент.

4. Хроматограмма – результат регистрирования зависимости концентрации компонентов на выходе из колонки от времени.

5. Детектор – устройство для регистрации концентрации компонентов смеси на выходе из колонки.

6. Хроматограф – прибор для проведения хроматографии.

Классификация видов хроматографии [19]:

1. *По агрегатному состоянию фаз*: газовая хроматография; газо-жидкостная хроматография; газо-твёрдофазная хроматография; жидкостная хроматография; жидкостно-жидкостная хроматография; жидкостно-твёрдофазная хроматография; жидкостно-гелевая хроматография; сверхкритическая флюидная хроматография.

2. *По механизму взаимодействия*: распределительная хроматография; ионообменная хроматография; адсорбционная хроматография; эксклюзионная хроматография; аффинная хроматография; осадочная хроматография; адсорбционно-комплексобразовательная хроматография;

3. *По цели проведения*: аналитическая хроматография; препаративная хроматография; промышленная хроматография.

4. *По способу ввода пробы*:

- Элюентная хроматография: наиболее часто используемый вариант проведения аналитической хроматографии. Анализи-

руемую смесь вводят в поток элюента в виде импульса. В колонке смесь разделяется на отдельные компоненты, между которыми находятся зоны подвижной фазы.

- **Фронтальная хроматография:** смесь непрерывно подают в колонку, при этом на выходе из колонки только первый, наименее удерживаемый компонент можно выделить в чистом виде. Остальные зоны содержат 2 и более компонентов. Родственный метод – твердофазная экстракция (сорбционное концентрирование).

- **Вытеснительная хроматография:** в колонку после подачи разделяемой смеси вводят специальное вещество-вытеснитель, которое удерживается сильнее любого из компонентов смеси. Образуются примыкающие друг к другу зоны разделяемых веществ.

Отдельные виды хроматографии: высокоэффективная жидкостная хроматография; тонкослойная хроматография; газовая хроматография с программированием температуры; хроматермография; газовая хроматография с программированием расхода газ-носителя; газовая хроматография с программированием давления газ-носителя; хромабарография; хроматофокусирование.

В промышленности хроматографию применяют для получения высокочистых веществ (редкоземельных элементов, актиноидов и др.). С помощью хроматографии можно изучать термодинамику сорбции, определять молекулярные массы веществ, коэффициенты диффузии, давление паров веществ, удельные поверхности адсорбентов и катализаторов и т.д. Широкое применение хроматография получила в аналитическом контроле различных смесей веществ. Важным преимуществом хроматографии является и надежность проведения анализа.

2.7 Кинетические свойства и методы исследования дисперсных систем. Седиментация и седиментационный анализ дисперсности

2.7.1 Седиментация и седиментационный анализ дисперсности

Седиментационный анализ – совокупность методов определения размеров частиц в дисперсных системах и молекулярной массы макромолекул в растворах полимеров по скорости седиментации в условиях седиментационно-диффузного равновесия.

На сферические дисперсные частицы действует сила тяжести, пропорциональная кажущейся (с учётом закона Архимеда) массе:

$$P = \frac{4}{3}r^3\pi g\Delta\rho, \quad (131)$$

где g – ускорение свободного падения, $\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1$ – разность плотностей частицы и среды.

Под действием силы P частицы начинают ускоренно двигаться, однако при этом на них действует сила сопротивления среды F , пропорциональная их скорости U , радиусу r и вязкости среды η (закон Стокса):

$$F = 6\pi U r \eta.$$

При возрастании скорости частицы наступает момент, когда сила сопротивления среды F уравнивает силу тяжести P , действующую на частицу и после этого момента частица движется с постоянной скоростью седиментации U :

$$U = \frac{gV\Delta\rho}{6\pi r \eta}, \quad (132)$$

где $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ – объём сферической частицы радиуса r .

При осаждении частиц возникает градиент их концентрации, направленный по направлению силы тяжести, такой градиент приводит к диффузии частиц в направлении их меньшей концентрации, то есть в направлении, обратном направлению седиментации; при этом возможно состояние, когда седиментационный и диффузионный потоки взаимно уравниваются -

наступает седиментационно-диффузное равновесие, описываемое барометрической формулой:

$$n_h = n_0 \exp \left[-\frac{gVh\Delta\rho}{KT} \right]. \quad (133)$$

Методы седиментационного анализа. Обычно седиментация в гравитационном поле применяется для грубодисперсных систем (суспензий, эмульсий), размер частиц которых превышает 1 мкм. Один из традиционных приборов для этой цели - торсионные весы [20]. Седиментация в центробежном поле используется для изучения коллоидных систем и растворов полимеров; центробежные ускорения достигают сотен тысяч g и реализуются в ультрацентрифугах с частотой вращения ротора до нескольких десятков тысяч об/мин. Отношение скорости седиментации к центробежному ускорению (константа седиментации) - важная молекулярно-кинетическая характеристика системы. Она зависит от массы и формы частиц фазы или молекулярной массы макромолекул. Единицей константы седиментации является сведберг, обозначаемый в литературе как большое латинское S.

Эти методы позволяют получать как усреднённую характеристику дисперсности, так и кривые распределения частиц по размерам или массам (для полимеров - молекулярно-массовое распределение).

2.7.1.1 Свободнодисперсные системы

Свободнодисперсные системы - эти системы характеризуются отсутствием взаимодействия между частицами дисперсной фазы, благодаря чему они могут свободно перемещаться друг относительно друга под влиянием теплового движения или силы тяжести. Частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом в одну сплошную сетку. Такие системы обладают текучестью и всеми остальными свойствами, характерными для жидкостей.

Увеличение дисперсности и концентрации дисперсной фазы может приводить к существенным различиям в некоторых свойствах систем, что дает основание для их классификации по

этим признакам. Свободнодисперсные системы делят на аэрозоли, порошки, лиозоли, суспензии, эмульсии и пены.

Аэрозоли – дисперсная система, состоящая из мелких твёрдых или жидких частиц, взвешенных в газовой среде (обычно в воздухе). По агрегатному состоянию и размерам частиц дисперсной фазы аэрозоли делят на туманы – системы с жидкой дисперсной фазой, размер частиц 10-0,1 мкм, пыли – системы с твердыми частицами размером больше 10 мкм и дымы, размеры твердых частиц которых находятся в пределах 10-0,001 мкм. Размеры частиц в них изменяются от нескольких мм до 10^{-7} мм. Образуются при механическом измельчении и распылении твёрдых тел или жидкостей, дроблении, истирании, взрывах, горении, распылении в пульверизаторах.

В зависимости от природы аэрозоли подразделяют на естественные и искусственные. Естественные аэрозоли образуются вследствие природных сил, например при вулканических извержениях, сочетании эрозии почвы с ветром, явлениях в атмосфере. Искусственные аэрозоли образуются в результате хозяйственной деятельности человека. Важное место среди них занимают промышленные аэрозоли. Примером промышленного аэрозоля может служить газовый баллончик.

Порошки – можно рассматривать как осажденные аэрозоли с твердыми частицами. Однако частицы в них могут быть более крупными и достигать в диаметре до 1-2 мм. В зависимости от размеров частиц для порошков приняты разные названия. Например, в почвоведении используют названия песок (диаметр частиц 0,2-0,002 см), пыль (20-2 мкм). Более мелкие порошки иногда называют пудрой. Размер частиц промышленных порошков определяется их целевым назначением и часто является одним из основных показателей качества продукта. Общая поверхность контакта частиц в порошках очень мала, эта особенность определяет важнейшие технологические характеристики порошков, например, текучесть. Текучесть определяют по скорости вытекания порошка через калиброванное отверстие диаметром 1,5-4,0 мм. Текучесть порошка зависит от плотности и других свойств. Повышение дисперсности приводит к умень-

шению текучести вследствие роста общей поверхности контакта. Увеличение влажности также снижает текучесть порошков.

Суспензии - смесь веществ, где твёрдое вещество распределено в виде мельчайших частичек в жидком веществе во взвешенном (неосевшем) состоянии. Суспензия - это грубодисперсная система с твёрдой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. Обычно частицы дисперсной фазы настолько велики (более 10 мкм), что оседают под действием силы тяжести (седиментируют). Суспензии, в которых седиментация идёт очень медленно из-за малой разницы в плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды, иногда называют взвесьями. В концентрированных суспензиях легко возникают дисперсные структуры. Типичные суспензии - пульпы, буровые промывочные жидкости, цементные растворы, эмалевые краски. Широко используются в производстве керамики.

В зависимости от дисперсности твердой фазы суспензии подразделяют на грубые (диаметр частиц более 100 мкм), тонкие (от 100 до 0,5 мкм), мути (от 0,5 мкм до 100 нм), иногда золи с размерами частиц менее 100 нм.

Лиозоли — часто называют истинно коллоидными системами. Размеры частиц дисперсной фазы в них не превышают 100 нм. Эти частицы участвуют в тепловом движении и обладают свойствами растворов.

Эмульсии - дисперсная система с жидкой дисперсионной средой и жидкой дисперсной фазой. Эмульсии состоят из не смешиваемых жидкостей. Например, молоко — одна из первых изученных эмульсий, в нём капельки жира распределены в водной среде. Эмульсии низкой концентрации - неструктурированные жидкости. Высококонцентрированные эмульсии - структурированные системы. Диаметр частиц менее 100 нм, хотя большинство из них микрорегетерогенные системы — размер частиц более 100 нм.

Основные типы эмульсий: прямые, с каплями неполярной жидкости в полярной среде (типа «масло в воде»); обратные, или инвертные (типа «вода в масле»); изменение состава эмульсий или внешнее воздействие могут привести к превращению прямой эмульсии в обратную или наоборот. Лиофильные эмуль-

сии образуются самопроизвольно и термодинамически устойчивы. К ним относятся т. н. критические эмульсии, образующиеся вблизи критической температуры смешения двух жидких фаз, а также некоторые смазочно-охлаждающие жидкости. Леофобные эмульсии возникают при механическом, акустическом или электрическом эмульгировании (диспергировании), а также вследствие конденсационного образования капель дисперсной фазы в пересыщенных растворах или расплавах. Они термодинамически неустойчивы и длительно существуют лишь в присутствии эмульгаторов - веществ, облегчающих диспергирование и препятствующих коалесценции (слипанию). Эффективные эмульгаторы - мицеллообразующие ПАВ, растворимые высокомолекулярные вещества, некоторые высокодисперсные твёрдые тела. Эмульсии играют большую роль при мыловарении, в технологии пищевых продуктов (сливочное масло, маргарин), при переработке натурального каучука, в живописи. В виде эмульсий получают смазочно-охлаждающие жидкости, битумные материалы, пропиточные композиции, пестицидные препараты, лекарственные и косметические средства.

Пены и газовые эмульсии – свободнодисперсные системы, состоящие из газообразной дисперсной фазы и жидкой дисперсной среды. Пена - дисперсная система, состоящая из пузырей газа, разделённых жидкой (или твёрдой) фазой. Жидкая пена образуется при смешении жидкости с газом, а также при кипении. Для облегчения образования пены применяются пенообразователи. Оставленная в покое, пена разрушается (разделяется на жидкость и газ). Примеры твёрдой пены - пемза, пенобетон, пенометалл и т.д. Они образуются при застывании жидкой пены.

Газовые эмульсии – это разбавленные системы с малым содержанием пузырьков газа в жидкости.

2.7.1.2 Закономерности седиментации в гравитационном и центробежном полях

Так как частицы дисперсной фазы в грубодисперсионных системах сравнительно велики и не совершают поступательного

броуновского движения (оно возможно лишь для частиц размером меньше микрона), они сравнительно быстро оседают. Чем крупнее частицы дисперсной фазы, тем быстрее они оседают. Поэтому можно произвести разделение частиц полидисперсной суспензии на фракции по размерам - фракционирование суспензии, а также провести седиментационный анализ полидисперсной системы, т. е. установить ее фракционный состав.

Для определения размера частиц суспензии используют следующую формулу, учитывая, что:

при равномерном движении частицы скорость седиментации $u_{\text{сед}} = H/t$ (H -высота оседания, t -время оседания); масса сферической частицы радиуса r :

$$m = v\rho = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho, \quad (134)$$

где v – объем сферической частицы.

Подставив приведенные выше выражения для $u_{\text{сед}}$ и t в уравнение (3), получим

$$u_{\text{сед}} = \frac{H}{t} = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3 \rho g}{6\pi \eta r} \frac{\rho - \rho_0}{\rho} = \frac{2}{9} \frac{r^2 g (\rho - \rho_0)}{\eta}, \quad (135)$$

откуда:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)} \frac{H}{t}}. \quad (136)$$

$$\sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)}} = K \quad (137)$$

Следовательно,

$$r = K \sqrt{H/t} \quad (138)$$

Уравнение 138 справедливо лишь для твердых сферических частиц, движущихся равномерно с небольшой скоростью в среде, которую можно считать безграничной по отношению к падающей частице. Расстояние между падающими частицами должно быть велико, чтобы не было взаимодействия между ними и падение одних частиц не отражалось на скорости других; поэтому анализ ведут обычно в суспензиях с концентрацией не

выше 1% (мас.). Суспензия должна быть агрегативно устойчивой, т. е. частицы не должны коагулировать за время седиментации.

Реальные суспензии очень часто содержат частицы, сильно отличающиеся по форме от шарообразных. При исследовании таких суспензий с помощью седиментационного анализа радиус частиц, подсчитанный по уравнению 138, представляет собой радиус воображаемых шарообразных частиц из того же материала, оседающих с той же скоростью, что и частицы изучаемой суспензии. Вычисленный таким образом радиус называется эквивалентным.

Существует несколько принципов седиментационного анализа. К первой группе относятся методы, в которых анализ проводится с разделением дисперсной фазы на отдельные фракции; это может происходить в спокойной жидкости, а также в текущей струе жидкости. Во вторую группу входят методы, в которых не производится непосредственное разделение дисперсной системы на фракции: к ним относится гравиметрический (весовой) метод анализа. В последнем случае по результатам непрерывного определения массы седиментационного остатка строят седиментационную кривую - зависимость массы седиментационного осадка m от времени оседания t (рис. 24). В реальных полидисперсных системах кривые оседания имеют плавный ход.

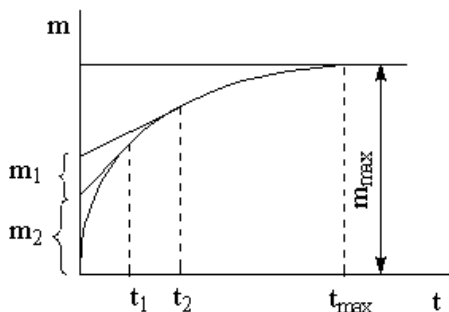


Рис.24. Седиментационная кривая

Затем экспериментальную седиментационную кривую обрабатывают либо графическим способом (путем построения касательных в точках кривой, соответствующих разным значени-

ям т) и получают данные для построения интегральной и дифференциальной кривых распределения, либо пользуются аналитическим методом расчета кривых распределения. Седиментационный анализ проводят на весах Фигуровского или с помощью торзионных весов. В литературе имеется сравнительный анализ некоторых конструкций седиментометров, выпускаемых серийно заграничными фирмами. Их действие основано либо на измерении массы седиментационного осадка, либо на определении концентрации суспензии по поглощению излучения в оптическом или рентгеновском диапазоне длин волн, а также потоков частиц (оптические седиментометры).

2.7.1.3 Седиментационный анализ дисперсности

Если известна кривая седиментации дисперсной системы (например, полученная экспериментально), то с ее помощью можно построить распределение частиц по размерам [1/].

Если система содержит конечное число размеров частиц, то кривая седиментации имеет вид ломаной линии. Количество фракций, содержащихся в дисперсной системе, равно количеству изломов. Время τ_i , соответствующее каждому излому, является временем осаждения одной из фракций частиц. Зная время осаждения фракции τ_i и высоту уровня жидкости h , можно определить скорость осаждения частиц каждой фракции по формуле:

$$u_i = \frac{h}{\tau_i} \quad (139)$$

Зная скорость осаждения и свойства частиц и среды, можно определить размер частиц фракции по формуле:

$$d_i = \sqrt{\frac{18\mu u_i}{g(\rho_c - \rho_{cp})}} \quad (140)$$

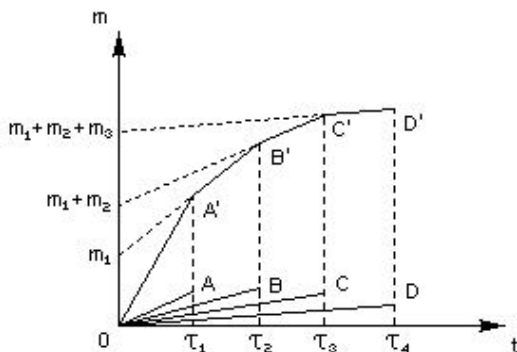


Рис.25. График осаднения полидисперсной системы

Продолжая каждый линейный участок на графике седиментации до оси массы и измеряя интервалы масс на оси, можно определить суммарные массы частиц каждой из фракций M_i (рис.25) [15, 20].

Масса одной частицы каждой фракции равна:

$$m_i = \frac{\rho_c \pi d^3}{6} \quad (141)$$

Деля массу фракции на массу частицы, получаем количество частиц в фракции:

$$N_i = \frac{M_i}{m_i} \quad (142)$$

Общее количество частиц в дисперсной системе будет равно:

$$N_0 = \sum_i N_i \quad (143)$$

При этом доля фракции от общего количества частиц равна:

$$x_i = \frac{N_i}{N_0} \quad (144)$$

Таким образом, определив значения d_i и x_i для всех фракций дисперсной системы, получаем распределение частиц по размерам.

2.8 Молекулярно-кинетические свойства свободнодисперсных систем. Электрокинетические явления

2.8.1 Броуновское движение и его молекулярно- кинетическая природа

Молекулярно-кинетической теорией называют учение о строении и свойствах вещества на основе представления о существовании атомов и молекул как наименьших частиц химических веществ.

В основе молекулярно-кинетической теории лежат три основных положения:

1. Все вещества – жидкие, твердые и газообразные – образованы из мельчайших частиц – молекул, которые сами состоят из атомов («элементарных молекул»). Молекулы химического вещества могут быть простыми и сложными, т.е. состоять из одного или нескольких атомов. Молекулы и атомы представляют собой электрически нейтральные частицы. При определенных условиях молекулы и атомы могут приобретать дополнительный электрический заряд и превращаться в положительные или отрицательные ионы.

2. Атомы и молекулы находятся в непрерывном хаотическом движении.

3. Частицы взаимодействуют друг с другом силами, имеющими электрическую природу. Гравитационное взаимодействие между частицами пренебрежимо мало.

Наиболее ярким экспериментальным подтверждением представлений молекулярно-кинетической теории о беспорядочном движении атомов и молекул является броуновское движение. Это тепловое движение мельчайших микроскопических частиц, взвешенных в жидкости или газе. Оно было открыто английским ботаником Р. Броуном в 1827 г. Броуновские частицы движутся под влиянием беспорядочных ударов молекул. Из-за хаотического теплового движения молекул эти удары никогда не уравновешивают друг друга. В результате скорость броуновской частицы беспорядочно меняется по модулю и направле-

нию, а ее траектория представляет собой сложную зигзагообразную кривую. Теоретически обоснованная интерпретация броуновского движения – участие частиц дисперсной фазы ультрамикрорегетерогенных систем в тепловом движении – была дана независимо друг от друга А. Эйнштейном и М. Смолуховским в 1906 г. Затем подтверждена в опытах французского физика Ж. Перрена, проведенных в 1908–1911 гг. Главный вывод теории А. Эйнштейна состоит в том, что квадрат смещения $\langle r^2 \rangle$ броуновской частицы от начального положения, усредненный по многим броуновским частицам, пропорционален времени наблюдения t .

$$\langle r^2 \rangle = Dt$$

Это соотношение выражает так называемый диффузионный закон. Как следует из теории коэффициент пропорциональности D монотонно возрастает с увеличением температуры.

Постоянное хаотичное движение молекул вещества проявляется также в другом легко наблюдаемом явлении – диффузии. Диффузией называется явление проникновения двух или нескольких соприкасающихся веществ друг в друга. Наиболее быстро процесс протекает в газе, если он неоднороден по составу. Диффузия приводит к образованию однородной смеси независимо от плотности компонентов. Так, если в двух частях сосуда, разделенных перегородкой, находятся кислород O_2 и водород H_2 , то после удаления перегородки начинается процесс взаимопроникновения газов друг в друга, приводящий к образованию взрывоопасной смеси – гремучего газа. Этот процесс идет и в том случае, когда легкий газ (водород) находится в верхней половине сосуда, а более тяжелый (кислород) – в нижней.

Значительно медленнее протекают подобные процессы в жидкостях. Взаимопроникновение двух разнородных жидкостей друг в друга, растворение твердых веществ в жидкостях (например, сахара в воде) и образование однородных растворов – примеры диффузионных процессов в жидкостях.

В реальных условиях диффузия в жидкостях и газах маскируется более быстрыми процессами перемешивания, например, из-за возникновения конвекционных потоков.

Наиболее медленно процесс диффузии протекает в твердых телах. Однако, опыты показывают, что при контакте хорошо очищенных поверхностей двух металлов через длительное время в каждом из них обнаруживаются атомы другого металла.

Диффузия и броуновское движение – родственные явления. Взаимопроникновение соприкасающихся веществ друг в друга и беспорядочное движение мельчайших частиц, взвешенных в жидкости или газе, происходят вследствие хаотичного теплового движения молекул.

При некотором расстоянии $r = r_0$ сила взаимодействия обращается в нуль. Это расстояние условно можно принять за диаметр молекулы. Потенциальная энергия взаимодействия при $r = r_0$ минимальна. Чтобы удалить друг от друга две молекулы, находящиеся на расстоянии r_0 , нужно сообщить им дополнительную энергию E_0 . Величина E_0 называется глубиной потенциальной ямы или энергией связи. Беспорядочное хаотическое движение молекул называется тепловым движением. Кинетическая энергия теплового движения растет с возрастанием температуры.

2.8.2 Закон Эйнштейна-Смолуховского

Закон Эйнштейна-Смолуховского, устанавливает связь между средним сдвигом частиц Δ и коэффициентом диффузии D :

$$\Delta = \sqrt{2D\tau} \quad (145)$$

где τ – время между моментами измерения расстояния движущейся частицы. Если в уравнение вставить значение D из уравнения Эйнштейна ($D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$), то можно получить:

$$\Delta = \sqrt{\frac{kT\tau}{3\pi\eta r}} \quad (146)$$

Это уравнение называется уравнением Эйнштейна-Смолуховского.

2.8.3 Осмотические свойства дисперсных систем и мембранное равновесие

Из теории растворов известно, что при разделении 2 растворов различной концентрации (или раствора и чистого растворителя) полупроницаемой мембраной (проницаемой только для молекул растворителя) возникает поток растворителя от раствора с меньшей концентрацией к раствору с большей концентрацией (или от чистого растворителя к раствору). Это явление называется осмосом.

В дисперсных системах осмос можно наблюдать, когда золь отделен от чистой дисперсионной среды (или от золя с иной концентрацией) полупроницаемой мембраной, пропускающей молекулы среды. Вследствие различия концентрации по обе стороны мембраны в отдельных друг от друга частях системы существует неравенство химических потенциалов дисперсионной среды, что и является причиной осмоса. Осмос прекращается, когда химические потенциалы выравниваются, при этом в той части системы, где был золь (или золь с большей концентрацией), возникает избыточное давление, называемое осмотическим давлением. Осмотическое давление можно обнаружить по деформации мембраны.

Осмотическое давление для коллоидных растворов можно рассчитать по уравнению Вант-Гоффа:

$$\Pi = \frac{\nu}{N_A} RT = \nu kT, \quad (147)$$

где ν – частичная концентрация (число частиц в единице объема золя, $\nu = cN_A$); R – универсальная газовая постоянная; k – постоянная Больцмана.

Мембранное равновесие (Доннана равновесие) – равновесие, устанавливающееся между двумя растворами, разделенными мембраной, непроницаемой хотя бы для одного вида ионов, находящихся в одном из растворов.

Как показал Доннан (F. D. Donnan) [17], при установлении мембранного равновесия диффундирующий через мембрану электролит распределяется по обе стороны мембраны неравно-

мерно: его концентрация в растворе, содержащем непроникающие через мембрану ионы, будет меньше, чем в растворе по другую сторону мембраны. Так, например, если целлофановый мешочек, содержащий протеинат натрия, образующий ионы белка, непроникающие через целлофановую мембрану, погрузить в раствор хлористого натрия, то после установления мембранного равновесия концентрация хлористого натрия во внешнем растворе будет больше, чем в растворе, находящемся в целлофановом мешочке. При этом разница в концентрациях хлористого натрия будет тем больше, чем значительнее концентрация протеината натрия. Доннан установил, что при равновесии произведение концентраций проникающих (диффундирующих) через мембрану ионов по одну сторону мембраны должно быть равно произведению их концентраций по другую сторону мембраны.

Мембранное равновесие необходимо учитывать при рассмотрении проницаемости мембран, при измерении осмотического давления растворов высокомолярных веществ. Мембранное равновесие играет большую роль при распределении ионов между клетками и окружающей их средой, при возникновении биопотенциалов, при набухании тканей и др.

2.8.4 Электрокинетические явления

Явления смещения диффузного слоя в мицелле и даже его отрыва или, наоборот, возникновения разности потенциалов при движении мицеллы называют *электрокинетическими явлениями*. Все электрокинетические явления связаны с наличием двойного электрического слоя и определяются электрокинетическим потенциалом. Эти явления наблюдаются в дисперсных системах и в капиллярах и связаны с подвижностью диффузного слоя ионов. На электрокинетических явлениях основаны некоторые методы очистки воды. Из этих явлений наиболее важны электроосмос и электрофорез.

Явление перемещения жидкости в капиллярно-пористых веществах получило название электроосмоса.

Явление перемещения частиц дисперсной фазы в электрическом поле получило название электрофореза.

Явление, обратное электроосмосу, называется *потенциалом течения (или протекания)*. Четвертое явление, обратное электрофорезу, было открыто Дорном. При оседании частиц кварца в воде регистрировалась разность потенциалов, возникающая между двумя электродами, расположенными на разной высоте. Это явление было названо *потенциалом оседания или седиментации*, а также *эффектом Дорна*.

При движении жидкости относительно твердой поверхности на границе адсорбционной и диффузионной частей двойного слоя возникает разность потенциалов, называемая *электрокинетическим потенциалом или дзета-потенциалом (ζ -потенциал)*.

Электрокинетический потенциал зависит от толщины диффузной части двойного слоя. Чем толще диффузный слой, тем больше электрокинетический потенциал, тем больше силы электростатического отталкивания, действующие между коллоидными частицами, тем выше устойчивость коллоидных систем. При переходе ионов диффузионного слоя в адсорбционный, толщина диффузионного слоя уменьшается, электрокинетический потенциал снижается, и раствор теряет устойчивость.

2.8.5 Электроосмос

Рассмотрим бесконечно тонкий слой жидкости толщиной dx ($\delta \ll R$, поверхность практически плоская), движущийся под действием электрического поля напряженностью E , направленного параллельно поверхности скольжения (рис. 26).

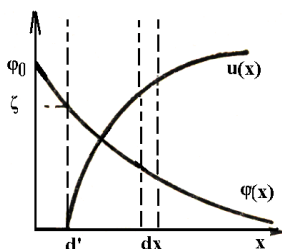


Рис. 26. Изменение потенциала ϕ и скорости течения u с расстоянием от поверхности

Электрическая сила, действующая на слой жидкости dx (в расчете на единицу площади поверхности), равна:

$$dF_{эл} = Edq = E\rho dx = -E\varepsilon_a \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx \quad (148)$$

где dq – заряд слоя жидкости dx ; ρ – объемная плотность заряда, выраженная в соответствии с уравнением Пуансона.

Сила трения и ее дифференциал, приходящиеся на единицу площади, составляют:

$$F_{mp} = \eta \frac{du}{dx} \text{ и } dF_{mp} = \eta \frac{d^2u}{dx^2} dx \quad (149)$$

где η – коэффициент вязкости; u – линейная скорость движения жидкости.

В стационарном состоянии электрическая сила, действующая на отдельные ионы, уравнивается силой трения, возникающей в жидкости, и каждый слой жидкости толщиной dx движется с постоянной скоростью параллельно плоскости скольжения:

$$\frac{d^2u}{dx^2} = -\frac{E\varepsilon_a}{\eta} \frac{d^2\varphi}{dx^2} \quad (150)$$

После интегрирования, выполняемого при граничных условиях

$$\begin{aligned} x=\infty; \varphi=0; u=u_0; du/dx=0; d\varphi/dx=0; \\ x=d'; \varphi=\zeta; u=0 \end{aligned}$$

получим:

$$u_0 = \frac{\varepsilon_a E \zeta}{\eta} \quad (151)$$

Это уравнение носит название *уравнения Гельмгольца-Смолуховского для электроосмоса*.

Скорость движения дисперсионной среды, отнесенная к единице напряженности электрического поля, называется электроосмотической подвижностью:

$$u_{эо} = \frac{u_0}{E} = \frac{\varepsilon_a \zeta}{\eta} \quad (152)$$

Уравнение Гельмгольца-Смолуховского чаще записывают относительно ζ -потенциала:

$$\zeta = \frac{\eta u_0}{\varepsilon_a E} \quad (153)$$

2.8.6 Электрофорез

Электрофорез можно наблюдать в седиментационно устойчивых дисперсных системах. При наложении на такую систему внешней разности потенциалов происходит разрыв ДЭС по плоскости скольжения, в результате чего частица получает определенный заряд и перемещается к соответствующему электроду.

Полученное ранее дифференциальное уравнение 150 справедливо как для электроосмоса, так и для электрофореза. Отличие состоит только в выбранной системе координат. Если при электроосмосе движется жидкость относительно твердого тела, то при электрофорезе, наоборот, частицы движутся относительно жидкости. Вид уравнений 151 и 153 в применении их к электрофорезу остается тем же, только под скоростью u имеют в виду линейную скорость движения частиц. Отношение скорости движения частиц дисперсной фазы к величине напряженности электрического поля u_0/E при электрофорезе называют электрофоретической подвижностью:

$$u_{эф} = u_0/E \quad (154)$$

Тогда уравнение Гельмгольца-Смолуховского для электрофореза будет иметь вид:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon_a} u_{эф} = \frac{\eta u_0}{\varepsilon_a E} \quad (155)$$

Для расчета ζ -потенциала (в В) на частицах, находящихся в разбавленных водных растворах при 20° С. можно пользоваться следующим простым соотношением:

$$\zeta = 1,42 \cdot 10^6 u_{эф} \quad (156)$$

Опытные значения электрофоретической подвижности обычно составляют $\approx 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$, а электрокинетического потенциала – до 100 мВ.

Для определения возможности флотационного разделения продуктов обжига используют измерение электрокинетических потенциалов методом макроэлектрофореза. Рассмотрим определение возможности флотационного разделения продуктов обжига пиритсодержащих материалов (промпродуктов флотационного обогащения).

В качестве примера определим электрокинетические характеристики пирротинов различного состава: 1 – $\text{Fe}_{0,85}\text{S}$; 2 – $\text{Fe}_{0,86}\text{S}$; 3 – $\text{Fe}_{0,87}\text{S}$; 4 – $\text{Fe}_{0,89}\text{S}$. В первую очередь необходимо приготовить суспензию в зависимости от pH среды: 5, 7, 9, 11, 13. Электрофоретическая подвижность суспензии пирротинов измеряется с помощью видоизмененного прибора Рабиновича и Фодиман методом подвижных границ. Видоизменение заключается в том, что ячейка лишена каких-либо кранов, что позволяет вести измерения в условиях термостатирования. В качестве боковой жидкости используется раствор хлорида калия с электропроводностью, равной электропроводности исследуемых растворов. Прибор представляет собой трехколенный сосуд, в 2 колена которого впаяны платиновые электроды и узкие изогнутые стеклянные трубки к задней части трехколенного сосуда.

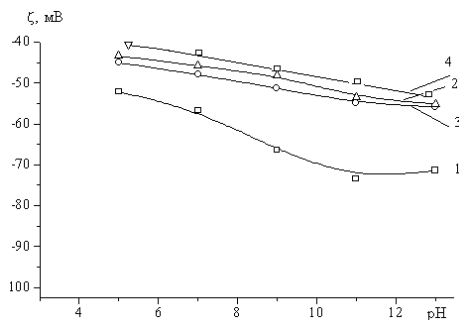
Электрокинетический потенциал рассчитывали по уравнению Смолуховского:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{H\varepsilon} \cdot U \cdot 300^2,$$

где U - электрофоретическая скорость; η - вязкость среды; H - градиент потенциала, В/см ; ε - диэлектрическая постоянная среды.

По результатам измерения электрокинетического потенциала суспензии пирротинов делаются выводы рис. 27: ξ -потенциал во всех пирротинах увеличивается при повышении pH от 5 до 13, электрофоретическая скорость также увеличивается при повышении pH от 5 до 13. С уменьшением содержания серы в пирротине ξ -потенциал уменьшается с – 52,1 мВ у пирротина $\text{Fe}_{0,85}\text{S}$ до – 40,8 мВ у пирротина $\text{Fe}_{0,89}\text{S}$. Таким образом,

флотуемость пирротинов при уменьшении содержания серы в его составе снижается. Значит, учитывая, что ξ -потенциал сульфидов свинца и цинка равен: -15,6 и -13,8 мВ, возможно флотационное разделение низкосернистого пирротина и сульфидов цветных металлов.



1 – Fe_{0,85}S; 2 – Fe_{0,86}S; 3 – Fe_{0,87}S; 4 – Fe_{0,89}S

Рис.27. Изменение электрокинетического потенциала суспензии пирротинов различного состава в зависимости от pH среды

2.9 Явление переноса в пористых телах. Мембранные методы разделения смесей

2.9.1 Основные законы течения жидкостей в пористых телах. Капиллярная пропитка

Пористые тела можно представить как суспензии или порошки, а порошки и концентрированные суспензии, в свою очередь, можно представить как пористые тела. В этом разделе обсуждается движение жидкостей и газов в порах и капиллярах пористых тел. Большинство закономерностей такого движения характерно и для порошков, осадков и других дисперсных систем.

Идеальной моделью движения в порах является закон Стокса для течения жидкости в цилиндрическом капилляре. Вывод закона сводится к следующему: предполагается ламинарный режим течения жидкости по цилиндрическому капилляру радиусом r и длиной l , каждый слой жидкости в капилляре течет со всей скоростью,

возрастающей от 0 (около стенки капилляра) до $u_{\text{макс}}$ (в его центре). Движение жидкости возможно под действием перепада давления, электрической силы, силы тяжести. Действие этих сил на движение жидкости по капилляру аналогично.

Капиллярная пропитка. Понижение давления под вогнутыми менисками - одна из причин капиллярного перемещения жидкости в сторону менисков с меньшим радиусом кривизны [15]. Частным случаем этого является пропитка пористых тел - самопроизвольное всасывание жидкостей в лиофильные поры и капилляры. Скорость v перемещения мениска в горизонтально расположенном капилляре (или в очень тонком вертикальном капилляре, когда влияние силы тяжести мало) определяется уравнением Пуазейля:

$$v = -\frac{r^2}{8\eta} \frac{\Delta p}{l} \quad (157)$$

где l - длина участка впитавшейся жидкости, η - ее вязкость, Δp - перепад давления на участке l , равный капиллярному давлению мениска: Если краевой угол θ не зависит от скорости v , можно рассчитать количество впитавшейся жидкости за время t из соотношения:

$$l(t) = (rt\sin\theta \cos \theta/2h)^{1/2} \quad (158)$$

Если θ есть функция v , то l и v связаны более сложными зависимостями. Уравнения (4) и (5) используют для расчетов скорости пропитки при обработке древесины антисептиками, крашении тканей, нанесении катализаторов на пористые носители, выщелачивании и диффузионном извлечении ценных компонентов горных пород и др. Для ускорения пропитки часто используют ПАВ, улучшающие смачивание за счет уменьшения краевого угла θ . Один из вариантов капиллярной пропитки - вытеснение из пористой среды одной жидкости другой, не смешивающейся с первой и лучше смачивающей поверхность пор. На этом основаны, например, методы извлечения остаточной нефти из пластов водными растворами ПАВ, методы ртутной порометрии. Капиллярное впитывание в поры растворов и вытеснение из пор несмешивающихся жидкостей, сопровождающиеся ад-

сорбцией и диффузией компонентов, рассматриваются физико-химической гидродинамикой.

Помимо описанных равновесных состояний жидкости и ее движения в порах и капиллярах, к капиллярным явлениям относят также равновесные состояния очень малых объемов жидкости, в частности тонких слоев и пленок. Эти капиллярные явления часто называют капиллярные явления II рода. Для них характерны, например, зависимость поверхностного натяжения жидкости от радиуса капель и линейное натяжение.

2.9.2 Мембранные методы разделения смесей

Мембранные методы разделения смесей основаны на избирательной пропускающей способности пористых тел – свойстве пористых тел пропускать предпочтительнее одни вещества, чем другие. В соответствии с движущей силой переноса мембранные методы можно разделить на диффузионные, электрические и гидродинамические. Иногда движущие силы переноса вещества совмещают для ускорения переноса или улучшения разделения. К диффузионным методам относят газовую диффузию и диализ. Под действием электрического поля протекает электродиализ. Гидродинамическими методами являются фильтрация, ультрафильтрация и обратный осмос.

Наш век называют веком полимеров. Синтетические полимерные материалы получили широкое распространение во всех областях науки и техники. Реакция мембранной науки была адекватной, и в настоящее время полимерные мембраны являются основой технологических процессов, использующих принципы мембранного разделения.

Перенос веществ через мембраны происходит под действием разности концентраций, разности электрических потенциалов по обе стороны мембраны и разности давлений. Метод мембранного разделения, использующий в качестве движущей силы процесса разность концентраций вещества на границах мембраны, называют диализом, а метод, использующий разность электрических потенциалов по обе стороны мембраны, - электро-

диализом. Перепад давления по обе стороны мембраны лежит в основе баромембранных методов разделения: микрофильтрации, ультрафильтрации и обратного осмоса.

Диализ (от греч. - отделение) основан на диффузионном транспорте веществ через мембраны. Для количественного описания диализа используют уравнения диффузии Фика. В настоящее время диализ широко применяют для введения в организм лекарственных веществ.

Молекулярная диффузия - медленный процесс, и для ее ускорения природа создала много дополнительных механизмов. Один из самых эффективных - процесс облегченной диффузии. При облегченной диффузии переносимое вещество вступает в реакцию с другим веществом - переносчиком, образует с ним комплекс, который имеет более высокий коэффициент диффузии. Особенность переносчика заключается в том, что он не покидает мембрану вместе с переносимым компонентом, а остается в ней и вновь используется для нового транспортного акта.

Метод газовой диффузии основан на том, что в кнудсеновском газовом потоке молекулы движутся независимо друг от друга.

Фильтрация – процесс разделения суспензий с помощью перегородки (мембраны), через которую под давлением проходит жидкая фаза (фильтрат), а частицы суспензии задерживаются (осадок).

2.10 Оптические свойства и методы исследования дисперсных систем

Особые оптические свойства коллоидных растворов обусловлены их главными особенностями: дисперсностью и гетерогенностью. На оптические свойства дисперсных систем в значительной степени влияют размер и форма частиц. Прохождение света через коллоидный раствор сопровождается такими явлениями, как поглощение, отражение, преломление и рассеяние света. Преобладание какого-либо из этих явлений определяется соотношением между размером частиц дисперсной фазы и дли-

ной волны падающего света. В грубодисперсных системах в основном наблюдается отражение света от поверхности частиц. В коллоидных растворах размеры частиц сравнимы с длиной волны видимого света, что предопределяет рассеяние света за счёт дифракции световых волн.

Светорассеяние в коллоидных растворах проявляется в виде опалесценции – матового свечения (обычно голубоватых оттенков), которое хорошо заметно на тёмном фоне при боковом освещении золя. Причиной опалесценции является рассеяние света на коллоидных частицах за счёт дифракции. С опалесценцией связано характерное для коллоидных систем явление – эффект Тиндаля [17]: при пропускании пучка света через коллоидный раствор с направлений, перпендикулярных лучу, наблюдается образование в растворе светящегося конуса.

Процесс дифракционного светорассеяния на частицах, размер которых значительно меньше длины волны описывается уравнением Рэлея, связывающим интенсивность рассеянного единицей объёма света I с числом частиц в единице объёма ν , объёмом частицы V , длиной волны λ и интенсивностью I_0 падающего излучения и показателями преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды n_1 и n_0 соответственно:

$$I = I_0 \frac{24\pi^3 \nu V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right) \quad (159)$$

Из уравнения (159) видно, что, чем меньше длина волны падающего излучения, тем больше будет рассеяние. Следовательно, если на частицу падает белый свет, наибольшее рассеивание рассеяние будут испытывать синие и фиолетовые компоненты. Поэтому в проходящем свете коллоидный раствор будет окрашен в красноватый цвет, а в боковом, отраженном – в голубой.

На сравнении интенсивности светорассеяния зольей, один из которых имеет известную концентрацию (степень дисперсности), основан метод определения концентрации либо степени дисперсности золя, называемый нефелометрией. На использовании эффекта Тиндаля основывается *ультрамикроскоп* – прибор, позволяющий наблюдать коллоидные частицы размером более 3 нанометров в рассеянном свете (в обычном микроскопе можно

наблюдать частицы с радиусом не менее 200 нм из-за ограничений, связанных с разрешающей способностью оптики).

2.10.1 Рассеяние света ультрамикрорегетерогенными системами и методы исследования, основанные на рассеянии света. Окраска и оптическая анизотропия дисперсных систем

Рассеянием света коллоидными растворами первым занимался Тиндаль (1868 г.). Он обнаружил, что при боковом освещении пучком сходящихся лучей кюветы с коллоидным раствором на темном фоне в зоне прохождения световых лучей наблюдается свечение с синеватым оттенком (так называемый конус Тиндаля). Впоследствии это свечение было названо опалесценцией, а сам эффект - эффектом Тиндаля. Эффект Тиндаля наблюдается для многих коллоидных систем. Так мутность дымов и туманов, например, обусловлена рассеянием света. Рассеянием солнечного света атмосферой или морской водой, которые тоже являются коллоидными системами, объясняется голубой цвет неба и морской воды.

Рассеянный свет распространяется во всех направлениях, включая и направление, образующее с падающим лучом угол 180°. Интенсивность рассеянного света в разных направлениях различна и зависит, в основном, от размера коллоидных частиц, на которые попадает световой луч. Если частицы весьма малы по сравнению с длиной волны, то больше всего света рассеивается под углами 0 и 180° к лучу, падающему на частицу. Если частицы сравнительно велики (но все же меньше длины световой волны), то максимальное количество света рассеивается в направлении падающего луча.

Теоретически эффект Тиндаля был обоснован Рэлеем. Он сумел вывести уравнение, связывающее интенсивность рассеиваемого света J_r с интенсивностью падающего света J_0 для случая сферических частиц, не поглощающих света и не проводящих электрического тока, и имеющих намного меньшие разме-

ры по сравнению с длиной падающей волны в разбавленных растворах:

$$I_p = k I_0 \nu C \quad (26.1)$$

где I_0 - интенсивность падающего света, I_p - интенсивность рассеянного света, ν - объем частицы, C - объемная концентрация вещества дисперсной фазы. Уравнение Рэля применимо для частиц, размер которых составляет не более 0,1 длины световой волны. Из уравнения Рэля можно сделать следующие выводы:

1. Для частиц данного размера интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна концентрации золя.

2. Интенсивность рассеянного света пропорциональна квадрату объема частицы или для сферических частиц шестой степени радиуса. В рэлеевской области уменьшение размера частиц при сохранении весовой концентрации золя ведет к соответствующему уменьшению светорассеяния. При увеличении частиц до размера, значительно превышающего длину световой волны, светорассеяние переходит в отражение света и по мере увеличения частиц интенсивность рассеянного света уменьшается.

3. При опалесценции под действием белого света при боковом освещении бесцветные коллоидные системы обнаруживают синеватую окраску. Поскольку величина J обратно пропорциональна длине волны рассеиваются главным образом синеватые (короткие) волны. Наоборот, в проходящем свете эти коллоидные системы окрашены в красноватый цвет, так как при прохождении через коллоидный раствор из спектра в результате рассеяния выбывают лучи синего цвета. При освещении системы монохроматическим светом описанного явления, естественно, не наблюдается, так как при этом рассеянный свет может содержать только такую же волну, что и падающий. Следует заметить, что преимущественное рассеяние света с малой длиной волны объясняет цвет неба в различное время дня, также цвет морской воды. Причина голубого цвета неба днем заключается в рассеивании коротких волн солнечного света атмосферой Земли. Оранжевый или красный цвет неба при восходе или заходе Солнца объясняется тем, что утром или вечером наблюдается, главным образом, свет, прошедший через атмосферу.

4. Опалесценция золей (особенно, металлических) интенсивнее, чем растворов высокомолекулярных соединений из-за большей плотности, а следовательно, большего показателя преломления дисперсной фазы первых систем.

5. Опалесценция истинных растворов весьма незначительна. Однако светорассеяние в этих случаях может наблюдаться при применении лучей с малой длиной волны, например рентгеновских лучей (длина волны рентгеновских лучей равна 0,04-0,6 нм).

2.10.2 Оптические методы исследования коллоидных систем

В настоящее время оптические методы - наиболее распространенные методы определения размера, формы и структуры коллоидных частиц. Грубые дисперсные системы (суспензии, эмульсии, пены, пыль) обычно исследуют с помощью светового микроскопа. К наиболее часто применяющимся методам исследования высокодисперсных коллоидных систем относятся ультрамикроскопия, электронная микроскопия, нефелометрия и турбидиметрия.

Существует два основных типа приборов для изучения светорассеяния - нефелометры и турбидиметры. Нефелометрами называются приборы, непосредственно измеряющие интенсивность света, рассеянного в определенном направлении (или, реже, в различных направлениях). Наиболее часто в приборах с постоянным углом рассеяния света используются углы 135°, 90° и 45° между направлениями падающего и рассеянного света. Турбидиметры (адсорбциометры, колориметры, спектрофотометры) измеряют общее рассеяние света под всеми углами по уменьшению интенсивности проходящего света (по эффективной абсорбции света). При использовании метода турбидиметрии необходимые величины рассчитывают по уравнению Бугера - Ламберта - Бера.

2.11 Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем

По предложению Н. П. Пескова (1920 г.), устойчивость дисперсных систем подразделяют на два вида: устойчивость к осаждению дисперсной фазы (седиментационная устойчивость) и устойчивость к агрегации ее частиц - *агрегативная устойчивость*. По отношению к агрегации дисперсные (гетерогенные) системы могут быть устойчивы термодинамически и кинетически. Термодинамически устойчивые дисперсные системы образуются в результате самопроизвольного диспергирования одной из фаз. По классификации П. А. Ребиндера [17], системы, термодинамически устойчивые (образующиеся при самопроизвольном диспергировании), *называются лиофильными*. Термодинамически неустойчивые дисперсные системы получили название лиофобных систем, они обладают различной кинетической устойчивостью к агрегации частиц. Кинетически устойчивые дисперсные системы не могут быть получены с помощью самопроизвольного диспергирования, они устойчивы в течение определенного времени, иногда очень продолжительного.

Б.Д. Сумм предлагает различать 4 вида неустойчивости коллоидных систем:

1) *Термодинамическая (агрегативная) неустойчивость* проявляется в постепенном увеличении размеров дисперсных частиц или образования агрегатов из слипшихся частиц.

Эволюцию агрегативно неустойчивой дисперсной системы количественно характеризуют зависимостью размера частиц и их распределения по размерам от времени, а также временной зависимостью концентрации частиц.

Возможны два разных процесса уменьшения поверхностной энергии дисперсной системы:

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

-Уменьшение удельной поверхностной энергии ($\zeta = \text{const}$). Укрупнение частиц может идти двумя путями. Один из них, на-

зывается изотермической перегонкой, заключается в переносе вещества от мелких частиц к крупным, так как химический потенциал последних меньше (эффект Кельвина). В результате мелкие частицы постепенно растворяются (испаряются), а крупные растут. Второй путь, наиболее характерный и общий для дисперсных систем, представляет собой коагуляцию, заключающуюся в слипании (слиянии) частиц дисперсной фазы. В общем смысле под коагуляцией понимают потерю агрегативной устойчивости дисперсной системы. К процессу коагуляции относят также адгезионное взаимодействие частиц дисперсной фазы с макроповерхностями. Он заключается в образовании агрегатов из многих дисперсных частиц, разделенных тонкими прослойками дисперсионной среды.

Устойчивая свободнодисперсная система, в которой дисперсная фаза равномерно распределена по всему объему, может образоваться в результате конденсации из раствора. Потеря агрегативной устойчивости приводит к коагуляции, первый этап которой состоит в сближении частиц дисперсной фазы и взаимной фиксации на небольших расстояниях друг от друга. Между частицами остаются прослойки среды. В результате образуются или флоккулы (флоккуляция - образование агрегатов из нескольких частиц, разделенных прослойками среды), или коагуляционные структуры, отличающиеся подвижностью частиц относительно друг друга под действием сравнительно небольших нагрузок (места контактов разделены прослойками среды). Обратный процесс образования устойчивой свободнодисперсной системы из осадка или геля (структурированной дисперсной системы) называется пептизацией. Более глубокий процесс коагуляции приводит к разрушению прослоек среды и непосредственному контакту частиц. В итоге или образуются жесткие агрегаты из твердых частиц, или происходит полное слияние их в системах с жидкой или газообразной дисперсной фазой (коалесценция). В концентрированных системах образуются жесткие объемные конденсационные структуры твердых тел, которые снова можно превратить в свободнодисперсную систему только с помощью диспергирования (принудительного).

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

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

3) *Фазовая неустойчивость*. Имеется в виду изменение структуры частиц при сохранении их размеров. Например, при синтезе коллоидных растворов металлов, оксидов и гидроксидов дисперсные частицы обычно аморфны, а со временем внутри частиц может происходить энергетически выгодный процесс кристаллизации.

4) *Поверхностная неустойчивость*. Ее причины различны. Например, ПАВ с большой молекулярной массой (белки) медленно диффундируют из объема дисперсионной среды на поверхность частиц и со временем образуют адсорбционный слой. Другой возможный механизм – растворение вещества дисперсных частиц в дисперсионной среде. Оно обуславливает несколько процессов: изменение химического состава раствора вблизи поверхности частиц и изменение строения ДЭС; изменение микрорельефа твердой поверхности и, как следствие, изменение краевых углов смачивания.

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

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

но разработали Б. Дерягин и Л. Ландау и независимо Э. Фервей и Т. Овербек (теория ДЛФО).

2.11.1 Растворы коллоидных ПАВ (ассоциативные коллоиды)

Ассоциативные коллоиды – это системы с самопроизвольным мицеллообразованием.

Полуколлоиды (или ассоциативные коллоиды, или семи-коллоиды, или ПАВ дифильного строения) – это системы, которые в одних условиях могут представлять истинные растворы, а в других – становятся золями или более грубодисперсными системами с непрерывным переходом между состояниями.

Ребиндером было показано, что при очень низких значениях межфазного натяжения σ может происходить самопроизвольное превращение микрогетерогенных систем в термодинамически равновесные *лиофильные коллоидные системы*.

Для этого необходимо изменить концентрацию дисперсной фазы, температуру, рН среды или ввести в систему электролит. Для таких систем существует обратимый переход и соответствующее термодинамическое равновесие:



Изменяя условия существования системы, можно получать либо гомогенную систему, содержащую молекулы, либо гетерогенную систему, частицы которой представляют собой объединение множества молекул. Такие частицы представляют собой не ассоциаты, а мицеллы, состоящие в основном из одних и тех же молекул.

Примером лиофильных коллоидных систем являются мицеллярные растворы, критические эмульсии, растворы ВМС. Образование лиофильных коллоидных систем особенно харак-

терно для ПАВ, обладающих ионогенной или большой по размеру неионогенной полярной группой и длинной углеводородной цепью. Как было показано в ряде работ, дисперсность таких систем характеризуется равновесными кривыми распределения частиц по размерам [17].

Классификация коллоидных ПАВ: по химической природе органические ПАВ с дифильным строением делят на ионогенные (анионные, катионные, амфолитные) и неионогенные. Доминирующее положение среди ПАВ, производимых в мире, занимают наиболее дешёвые и достаточно универсальные ПАВ, на долю которых приходится не менее 60% мирового производства; до 30 % составляют неионогенные ПАВ, ~ 10 % – катионные и лишь доли процента – синтетические амфолитные ПАВ.

1. *Ионогенные ПАВ* – распадаются в воде на ионы:

а) анионные ПАВ – диссоциируют в воде с образованием ПА-аниона:

- карбоновые кислоты и их соли (мыла) с общей формулой RCOOMe : $\text{RCOONa} \leftrightarrow \text{RCOO}^- + \text{Na}^+$, где R – органический радикал $\text{C}_8 - \text{C}_{20}$, Me обозначает Na^+ (в твёрдых мылах), K^+ (в жидких мылах) или NH_4^+ ;

Для технических целей особое значение имеют натриевые мыла пальмитиновой, стеариновой и ненасыщенной олеиновой кислот, получаемых в больших количествах из животных жиров.

Анионные ПАВ используют как смачиватели, основные компоненты моющих средств, пенообразователи.

б) катионные ПАВ – диссоциируют в воде с образованием ПА-катиона:

- соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов: хлористый октодециламмоний $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2\text{HCl} \leftrightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$, цетилтриметиламмонийхлорид $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ + \text{Cl}^-$. Они наиболее токсичные и наименее биологически разлагаемые. Катионные ПАВ используются в качестве ингибиторов коррозии, бактерицидных и дезинфицирующих средств;

в) амфолитные (амфотерные) ПАВ – содержат две функциональные группы: кислотную (чаще всего карбоксильную) и основную (обычно аминогруппу разных степеней замещения). В

зависимости от pH среды они проявляют свойства как катионных ПАВ (при $\text{pH} < 4$), так и анионных (при $\text{pH} 9 - 12$). При $\text{pH} 4 - 9$ он могут вести себя как неионогенные соединения.

- природные вещества, включая все аминокислоты и белки;

- алкиламиноокислоты – цетиламиноуксусная кислота $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH} - \text{CH}_2\text{COOH}$, циттерионные ПАВ, например бетаины $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ с радикалом, содержащим 10 – 12 атомов углерода.

2. *Неионогенные ПАВ* – не способны к ионизации, растворимы как в кислой, так и щелочной среде. Получают присоединением окиси этилена к веществам с развитыми углеводородными радикалами: оксиэтилированные первичные и вторичные жирные спирты $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, $\text{R}_1\text{RCHO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$; полиэтиленгликолевые эфиры жирных кислот $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$; оксиэтилированные алкилфенолы $\text{RC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, где R – обычно $\text{C}_8 - \text{C}_9$; n – среднее число оксиэтильных групп.

Растворы ПАВ имеют ряд свойств, обеспечивающих их широкое применение:

- 1) высокая поверхностная активность или способность понижать поверхностное натяжение воды. Понижение поверхностного натяжения воды обусловлено органической частью молекулы (поверхностное натяжение радикала очень мало);

- 2) способность к самопроизвольному мицеллообразованию, т.е. образованию лиофильных коллоидных растворов при концентрации ПАВ выше некоторого определенного значения – называемого критической концентрацией мицеллообразования (ККМ);

- 3) способность к *солюбилизации* – резкому увеличению растворимости веществ в растворах коллоидных ПАВ вследствие их «внедрения» внутрь мицелл;

- 4) высокая способность стабилизировать различные дисперсные системы.

2.12 Растворы высокомолекулярных соединений.

Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) представляют собой гомогенные системы, являясь истинными растворами, где взвешенные частицы не содержат ядер, а представлены макромолекулами – молекулами гигантских размеров.

Растворы ВМС образуются самопроизвольно с уменьшением свободной энергии, они представляют собой термодинамически устойчивые системы, способные существовать без стабилизатора неограниченное время в весьма больших массовых и значительных молярных концентрациях.

В отличие от лиофобных коллоидов растворы ВМС представляют собой равновесные системы, к которым применимо правило фаз.

Растворы ВМС, подобно растворам низкомолекулярных соединений, могут быть и молекулярными, и ионными, причем в последнем случае природа зарядов связана с наличием функциональных групп.

ВМС способны образовывать не только истинные растворы, но и типичные лиофобные золи, если в качестве дисперсионной среды использовать такую жидкость, по отношению к которой данное высокомолекулярное вещество является лиофобным, т.е. не способным растворяться в нем.

Являясь истинными растворами, растворы ВМС отличаются от растворов низкомолекулярных соединений. Огромные размеры молекул являются ответственными за большинство физических свойств растворов ВМС, отличающихся от низкомолекулярных соединений. На поведение растворов ВМС сильное влияние оказывают форма и отдельные фрагменты строения микро молекул.

Свойства растворов ВМС. Одной из важных проблем, возникающих при изучении ВМС, является проблема появления на поверхности молекул заряда, который возникает по разным причинам. Поверхность ВМС может иметь собственный заряд, возникающий благодаря расположенным на ней анионным и катионным группам.

Заряженная поверхность является одной из особенностей крупных частиц, отличающей их от обычных низкомолекулярных растворенных веществ – наличия заряда у частиц.

Доказательством наличия заряда у частицы ВМС является ее поведение при электрофорезе: заряженная частица, присутствующая в растворе, в частности микромолекула, под действием электрических сил движется к электроду противоположного знака.

Для белков между зарядом молекул и электрофоретической подвижностью существует прямая пропорциональная зависимость в широком интервале рН.

Значение рН, при котором электрофоретическая подвижность белка равна нулю, называется *изоэлектрической точкой*.

В изоэлектрическом состоянии свойства растворов белков резко меняются: при этом они имеют, наименьшую вязкость, плохую растворимость. При значении рН, близком к изоэлектрической точке, разноименно заряженные группы $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{COO}^-$ притягиваются друг к другу, и нить закручивается в спираль. Молекулы ВМС в развернутом состоянии придают растворам более высокую вязкость, чем молекулы ВМС, свернутые в спираль или клубок.

Вязкость растворов обычно выше вязкости растворов низкомолекулярных соединений и коллоидных растворов тех же концентраций. Высокая вязкость растворов ВМС объясняется большой сольватацией макромолекул. Основной причиной отклонения вязкости растворов ВМС является взаимодействие вытянутых и гибких макромолекул, часто образующих структурированные системы (ассоциаты). Ассоциаты сильно увеличивают вязкость растворов.

2.12.1 Теория ДЛФО

Современная теория устойчивости, развитая Дерягиным (1937 г.) совместно с Ландау, получила всеобщее признание. В этой теории электрические силы представлены не одним, а двумя независимыми параметрами. Несколько позже

теоретическая разработка, почти аналогичная и приводящая к тем же результатам, была осуществлена независимым путем Фервеем и Овербеком. Поэтому современная теория устойчивости носит имя указанных ученых и известна в литературе как *теория ДЛФО* (DLVO).

В классическом варианте теория рассматривает процесс коагуляции как результат совместного действия вандерваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами. В зависимости от баланса этих сил в тонкой прослойке жидкости между сближающимися телами возникает либо положительное расклинивающее давление, препятствующее их соединению, либо отрицательное, приводящее к утончению прослойки и образованию контакта между частицами.

Рассмотрим, согласно Дерягину, количественную интерпретацию сил отталкивания, на основе расклинивающего давления (Π) для наиболее простой модели - плоской поверхности, применимой к случаю не слишком малых частиц. Пусть две бесконечно большие параллельные, одинаковые пластины сближаются в растворе электролита, сообщающемся с резервуаром. Если двойные слои перекрываются, то ни один из них не достигает полного развития и, следовательно, потенциал $\varphi(x)$ между пластинами нигде не достигает нулевого значения, отвечающего раствору в резервуаре. Минимальное его значение φ_h будет, по соображениям симметрии, посередине - на расстоянии $h = H/2$ от каждой поверхности. Таким образом, при $x = h$ $d\varphi/dx = 0$.

Допустим, что при сближении пластин принцип суперпозиции не нарушается, и следовательно:

$$\varphi(x) = \varphi'(x) + \varphi''(x), \quad \varphi_h = 2\varphi_{x=h} \quad (160)$$

Наличие в растворе потенциала того же знака, что и на поверхности, приводит к взаимному отталкиванию пластин (расклинивающему давлению). Это отталкивание можно интерпретировать и таким образом, что раствор переходит из резервуара в слой, находящийся между пластинами, вследствие осмотического давления; последнее обусловлено избыточной концен-

трацией ионов в слое $\sum_i c_i$ по сравнению с их концентрацией в резервуаре $\sum_i c_{i0}$.

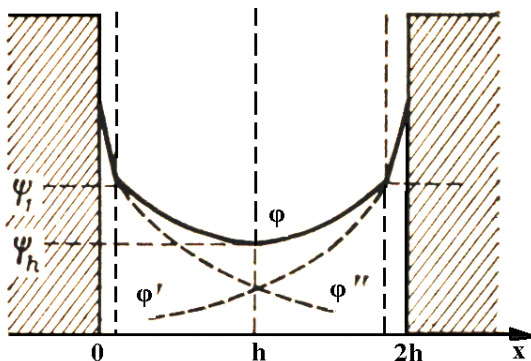


Рис. 28. Потенциальные кривые (две параллельные пластины в растворе электролита)

Для удержания пластины в равновесии необходимо приложить к ним внешнее давление P , равное по величине и противоположное по знаку, расклинивающему давление, которое равно разности между P и давлением P_0 в объемной жидкой фазе, равновесной с прослойкой. Учитывая, что в плоскости симметрии $d\phi/dx = 0$ и, применяя уравнение Пуассона, можно получить выражение связи Π с электрическими параметрами ДЭС:

$$\Pi = - \int_0^{\phi_h} \rho d\phi \quad (161)$$

Зная Π , легко вычислить электростатическую составляющую потенциальной энергии взаимодействия двух пластин - энергию отталкивания U_{rep} , являющуюся функцией расстояния между ними:

$$U_{\text{rep}}(h) = -2 \int_{\infty}^h \Pi dh = 2 \int_h^{\infty} \Pi dh \quad (162)$$

Уравнение 162 выражает работу, необходимую для перенесения двух пластин из бесконечности на расстояние h от плоскости симметрии.

Для нахождения ρ и $d\phi$ используется теория ДЭС. Для случая постоянства ϕ_1 при сближении пластин, больших ϕ_1 и малых ϕ (то есть для расстояний h , не слишком малых) и симметричного бинарного электролита, теория приводит к выражению:

$$U_{rep} = \frac{64cRT}{\chi} \gamma^2 \exp(-2\chi h) \text{ и } \chi = 1/\delta = zF \sqrt{\frac{2c}{\epsilon\epsilon_0 RT}} \quad (163, 164)$$

параметр Дебая;

$$\gamma = \frac{\exp(\phi_1/2) - 1}{\exp(\phi_1/2) + 1} = th(\phi_1/4) \quad (165)$$

значение γ изменяется от 0 до 1 с ростом ϕ_1 .

Таким образом, энергия отталкивания является функцией s , z (через χ) и двух параметров ДЭС – χ и ϕ_1 . Расчеты U_{rep} по 8.10 показывают, что отталкивание уменьшается с ростом z и s , а также с уменьшением ϕ_1 ($\phi_1=0$, $\gamma=0$), в соответствии с рассмотренными выше качественными представлениями о роли поверхностного потенциала и толщины диффузного слоя.

Перейдем теперь к рассмотрению сил притяжения и связанных с ними компонентов энергии взаимодействия U_a . Наиболее универсальны силы Лондона - Ван-дер-Ваальса, так как они действуют между молекулами независимо от их полярности. Для ансамбля частиц только они аддитивно складываются, тогда как ориентационный и индукционный эффекты отдельных молекул в значительной степени взаимно компенсируются.

Расчет взаимодействия двух пластин (на 1 см^2) дает:

$$U_a = -A/48\pi h^2 = -A'/h^2 \quad (166)$$

где A – константа молекулярных сил, называемая константой Гамакера.

Константа $A \approx 10^{-19}$ Дж вычисляют ее квантово-статистическим путем. Она складывается из отдельных констант, характеризующих когезионное и адгезионное взаимодействие.

Таким образом, притяжение сравнительно медленно ослабевает с расстоянием, чем и объясняется большой радиус действия сил Лондона — Ван-дер-Ваальса в элементарных актах взаимодействия коллоидных частиц.

Теперь, согласно уравнениям 164 и 166, можно записать выражение для полной энергии:

$$U = U_{rep} + U_a = \frac{64cRT}{\chi} \gamma^2 \exp(-2\chi h) - \frac{A'}{h^2} \quad (167)$$

Отметим различие знаков двух слагаемых, характеризующих отталкивание ($U_{rep} > 0$) и притяжение ($U_a < 0$). Результирующий знак для U заранее предсказать нельзя, поскольку для U_{rep} зависимость имеет экспоненциальный характер, для U_a — степенной. При $h \rightarrow 0$ $U_{rep} \rightarrow \text{const}$ а $U_a \rightarrow \infty$ (без учета сил отталкивания электронных оболочек). Следовательно, на *малых* расстояниях преобладает *притяжение*.

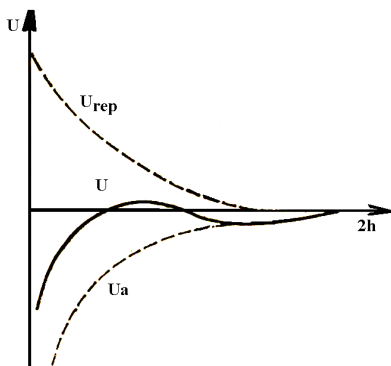


Рис. 29. Кривые потенциальной энергии в зависимости от расстояния между пластинами ($2h$)

На *больших* расстояниях также преобладает *притяжение*, поскольку степенная функция убывает значительно медленнее, чем экспонента.

На средних расстояниях может преобладать отталкивание при малых χ (т. е. в разбавленных растворах) и больших ϕ_1 и γ . В этом случае на кривой $U(h)$ появляется потенциальный барьер и два минимума («ямы»). Типичный пример подобной кривой, построенной по уравнению 167 при заданных значениях постоянных, представлен на рис. 29.

Возможность сближения частиц в элементарном акте определяется высотой барьера и глубиной ям. Рассмотрим следующие типичные случаи [15].

I. Если высота барьера, а также глубина второго (дальнего) минимума невелики ($\leq kT$), частицы сближаются в броуновском движении до наименьшего возможного расстояния (порядка долей нм) с уменьшением U системы на величину, равную глубине *первого* минимума.

Элементарный акт коагуляции происходит, таким образом, в результате *ближнего взаимодействия* частиц, при достаточной глубине первого минимума.

Такие системы неустойчивы и коагуляция идет в большинстве случаев необратимо, поскольку глубина первого минимума обычно много больше kT . Снижение высоты барьера может быть вызвано либо увеличением $s\chi$, либо уменьшением ϕ_1 в результате специфической адсорбции. Поэтому можно говорить о двух видах коагуляции – концентрационной и адсорбционной. Отметим, что глубина второго минимума увеличивается с ростом s .

II. Если высота барьера велика ($\gg kT$), а глубина второго минимума мала ($\leq kT$), частицы не могут преодолеть барьера и расходятся без взаимодействия. Это – случай *агрегативно устойчивой системы*.

III. Если глубина второго минимума достаточно велика ($\gg kT$), то, независимо от высоты барьера, происходит так называемое *дальнее взаимодействие* двух частиц, фиксируемых на расстоянии $2h \approx 10^2$ нм, отвечающем второму минимуму.

Идея структурирования на основе дальнего взаимодействия, выдвинутая еще Фрейндлихом и Лэнгмюром, была развита

и количественно обоснована Ефремовым. Эта идея получает в настоящее время все большее подтверждение, и круг явлений, охватываемых ею, непрерывно расширяется. Расчеты Ефремова и Нерпина показывают, что с увеличением числа частиц в агрегате глубина второго минимума увеличивается, способствуя, таким образом, протеканию коллективных взаимодействий. Установлено также, что во многих случаях образуются периодические коллоидные структуры, квазикристаллические образования, обладающие дальним порядком; они могут служить не только моделями, но и реальной основой для организованных биологических структур.

Рассмотренный классический вариант теории Дерягина – Ландау, описывающий взаимодействие плоских пластин, является первым приближением. Дальнейшее развитие этой теории привело к более сложным, но в принципе сходным выражениям для взаимодействия между сферическими частицами.

Однако и в рассмотренном первом приближении теория дает хорошее согласие с экспериментальными данными, но, может быть, самым главным ее достижением является обоснование *правила Шульце - Гарди*, справедливо считающегося краеугольным камнем для проверки теорий устойчивости.

Теория ДЛФО, устанавливающая связь между свойствами ДЭС и устойчивостью дисперсных систем, лежит в основе всех современных работ. В них рассматриваются более сложные случаи - например, учет адсорбции ионов, и, следовательно, изменения ϕ_1 , приводящего, в частности, к явлению зон коагуляции.

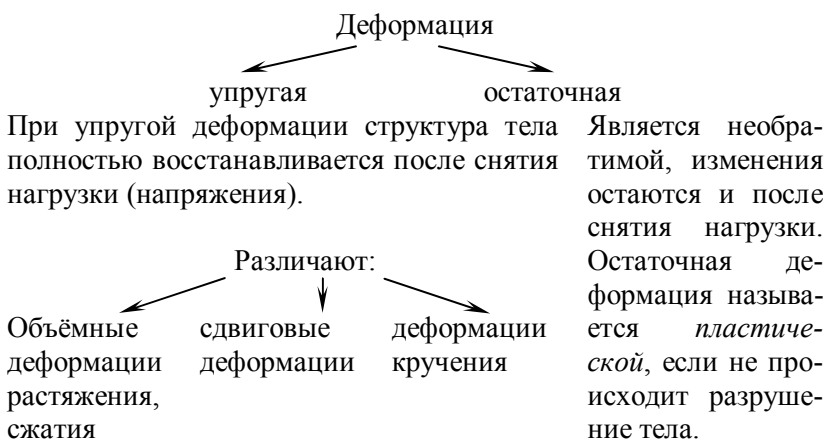
Большой интерес для теории и практики представляет разработка теории *гетерокоагуляции* – взаимодействия между частицами, различными по составу (или по величине). Понятие гетерокоагуляции является общим, включая в качестве частного случая, и рассмотренное взаимодействие двух одинаковых тел.

2.13 Структурно-механические свойства и реологический метод исследования дисперсных систем

2.13.1 Реология как метод исследования структуры дисперсных систем. Основные понятия и идеальные законы реологии

Структурно – механические свойства систем исследуют методами реологии – науки о деформациях и течении материальных систем. Реология изучает механические свойства систем по проявлению деформации под действием внешних напряжений.

Термин *деформация* означает относительное смещение точек системы, при которых не нарушается ее сплошность. Деформацию подразделяют на упругую и остаточную. При упругой деформации структура тела полностью восстанавливается после снятия нагрузки (напряжения); остаточная деформация необратима, изменения в системе остаются и после снятия нагрузки. Остаточная деформация, при которой не происходит разрушение тела, называется пластической. В соответствии с этим тела делятся на упругие и пластичные.



Напряжение, вызывающее деформацию тела, определяется отношением силы к площади, на которую она действует. Действующая сила может быть разложена на две составляющие: нормальную (т.е. давление), направленную перпендикулярно к поверхности, и тангенциальную (касательную), направленную по касательной к поверхности. Соответственно, существуют два основных вида деформаций: растяжение (или сжатие) и сдвиг, соответствующие нормальному и тангенциальному напряжениям. Единицами напряжения являются в СИ Па (паскаль), в СГС – дин/см².

В механике сплошных сред, доказывается, что в случае несжимаемых материалов, каковыми являются большинство дисперсных систем, все виды деформаций (растяжение, сдвиг, кручение) можно свести к основной – деформации сдвига под действием напряжения сдвига τ (Н/м² = Па). Скорость деформации является в этом случае скоростью сдвига.

Деформацию выражают посредством безразмерных величин $\varepsilon = l/x$ (растяжение) и $\gamma = z/x$ (сдвиг), где x – исходный параметр, l и z – смещения (рис. 30).

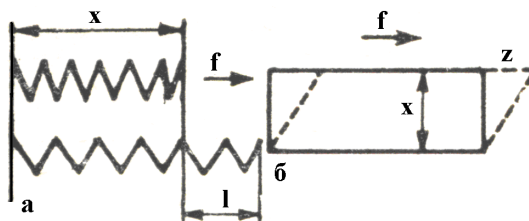


Рис.30. Схема деформаций при растяжении (а) и сдвиге (б)

В реологии механические свойства материалов представляют в виде реологических моделей, в основе которых лежат три основных идеальных закона, связывающих напряжение с деформацией. Им соответствуют три элементарные модели (элемента) идеализированных материалов, отвечающих основным реологическим характеристикам (упругость, пластичность, вязкость): идеально упругое тело Гука, идеально вязкое тело Ньютона (ньютоновская жидкость) и идеально пластическое тело Сен-Венана – Кулона.

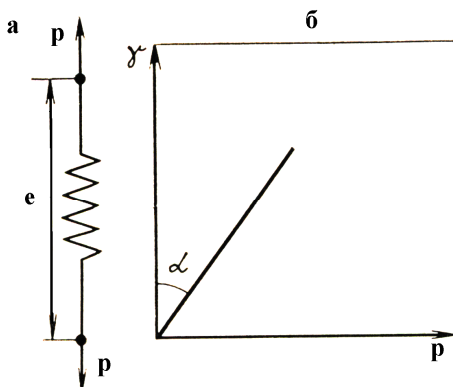


Рис.31. Модель идеально упругого тела Гука (а) и зависимость деформации этого тела от напряжения (б)

Идеально упругое тело Гука представляют в виде спиральной пружины (рис.30), в соответствии с законом Гука деформация в упругом теле пропорциональна напряжению сдвига P :

$$\gamma = \frac{P}{G} \text{ или } P = G\gamma \quad (168)$$

где G – коэффициент пропорциональности или модуль Юнга.

Модуль Юнга G характеризует *жесткость* тела. Его можно определить по тангенсу угла наклона прямой, характеризующей зависимость деформации γ от напряжения (рис.31б). Модуль упругости составляет для молекулярных кристаллов $\sim 10^9$ Па, для ковалентных кристаллов и металлов $\sim 10^{11}$ Па и более.

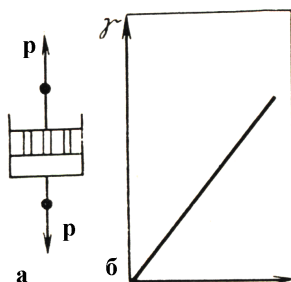


Рис.32. Модель идеально вязкой жидкости Ньютона (а) и зависимость скорости деформации этой жидкости от напряжения (б)

Идеально вязкое тело Ньютона изображают в виде поршня с отверстиями, помещенного в цилиндр с жидкостью (рис.32), где идеально вязкая жидкость течет в соответствии с законом Ньютона. Согласно этому закону напряжение сдвига при ламинарном течении жидкости с вязкостью η пропорционально градиенту ее скорости du/dx :

$$P = \eta \frac{du}{dx} \quad (169)$$

При плоскопараллельном движении двух слоев жидкости происходит сдвиг одного слоя относительно другого [15]. Если скорость движения слоев жидкости обозначить через dy/dt и учесть, что координата x и время t являются независимыми переменными, то с помощью изменения порядка дифференцирования можно получить:

$$\frac{du}{dx} = \frac{d^2 y}{(dxdt)} = \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} \quad (170)$$

где $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$ - скорость деформации сдвига.

Следовательно, закон Ньютона можно сформулировать: напряжение сдвига пропорционально скорости деформации (или скорость деформации пропорциональна напряжению сдвига):

$$P = \eta \dot{\gamma} \quad (171)$$

Реологические свойства идеальных жидкостей однозначно характеризуется вязкостью. Ее определение дается уравнениями

169 и 171. График зависимости $\dot{\gamma}$ - P представляет собой прямую, выходящую из начала координат. Тангенс угла наклона этой прямой к оси $\dot{\gamma}$ определяет вязкость жидкости. Величина, обратная вязкости, называется текучестью, определяемая тангенсом угла наклона прямой к оси P .

Величина деформации жидкости зависит от времени действия напряжения. Так как:

$$\dot{\gamma} = \frac{P}{\eta} \quad \text{или} \quad \frac{d\gamma}{dt} = \frac{P}{\eta}, \quad \text{то} \quad \gamma = \frac{P}{\eta} t \quad (172-174)$$

Процесс замедленной обратимой деформации, характерный для упруговязких тел, называется упругим последствием, и способность к нему представляет собой свойство эластичности (в отличие от упругости, для которой характерны «мгновенные» деформации, возникающие и спадающие со скоростью звука). Упругое последствие, характерное для коагуляционных структур, связано, как показал Щукин, с взаимной ориентацией анизометричных частиц в направлении сдвига. Быстрая высокоэластическая деформация ($t \approx 10^{-2}$ - 10^{-3} с) обусловлена поворотом частиц вокруг коагуляционных контактов, медленная (t порядка минут) – перемещением этих узлов вдоль поверхности одной из частиц.

Несмотря на отмеченную принципиальную общность свойств твердых дисперсных жидких систем, можно использовать величину t_r (при $\tau < \tau_m$), согласно Трапезникову, в качестве критерия для разделения систем на *твердопластичные* (твёрдообразные), для которых $t_r > 10^5$ с и *жидкопластичные* (жидкообразные) ($t_r < 10^5$ с).

Мы рассмотрели важнейшие параметры, характеризующие реологию дисперсных систем. Они необходимы для рационального использования существующих тел и для создания новых материалов с заданной структурой и свойствами. Для решения этих основных задач необходимо изучение как физико-химических закономерностей процессов структурообразования, так и процессов деформации и разрушения структур.

2.14 Реологические свойства дисперсных систем

Коллоидные системы обладают определёнными механическими свойствами – вязкостью, пластичностью, упругостью, прочностью. Свойства эти связаны со структурой подобных

систем и поэтому называются *структурно-механическими* или *реологическими свойствами*.

Структура разбавленных агрегативно устойчивых систем по ряду свойств аналогична структуре истинных растворов. Основное отличие состоит в том, что в дисперсных (гетерогенных) системах частицы дисперсной фазы и молекулы дисперсионной среды сильно различаются по размеру.

Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к взаимодействию ее частиц. Изменение свойств дисперсных систем с ростом концентрации происходит постепенно до тех пор, пока не наступит коагуляция частиц.

В коллоидной химии понятие структуры и структурообразования принято связывать именно с коагуляцией. В процессе коагуляции происходит образование пространственной структурной сетки из частиц дисперсной фазы, что резко увеличивает прочность системы.

Таким образом, структурообразование в свободнодисперсных системах есть результат потери агрегативной устойчивости. По мере увеличения прочности структуры свободнодисперсных систем переходят в связнодисперсные системы.

Структурно-механические свойства систем исследуют методами реологии.

Важнейшим критерием дисперсных систем по отношению к внешнему воздействию является *релаксация* – явление уменьшения внутреннего напряжения без уменьшения деформации. Релаксация объясняется тем, что в результате теплового движения частиц происходит изменение ее структуры.

Период релаксации τ - время, в течение которого внутреннее напряжение системы уменьшается в e раз. Для вязких систем τ - маленькая величина, для упругих – большая величина. Одно и то же тело может быть и упругим, и вязким в зависимости от времени внешнего воздействия t . В случае, если $t \ll \tau$, то такая система ведет себя как упругая, и наоборот, если $t \gg \tau$, то система – вязкая.

Структурно-механические свойства систем обусловлены интенсивностью взаимодействия частиц дисперсной фазы друг с

другом. По этом признаку различают свободнодисперсные и связнодисперсные системы.

Свободнодисперсные системы – бесструктурные системы, в которых частицы дисперсной фазы свободно движутся в дисперсионной среде. Реологические свойства таких систем близки к реологическим свойствам дисперсионной среды.

Связнодисперсные системы – структурированные системы, частицы дисперсной фазы, взаимодействуя друг с другом, образуют пространственный каркас или сетку, в ячейках, которых находится дисперсионная среда. Такого рода системы называются *гелями* или *студнями*.

Процесс перехода золя в гель называется *процессом гелеобразования* или *студнеобразования*. Гель приобретает упругость и способен выдерживать незначительные механические нагрузки. В геле может происходить испарение дисперсионной среды с течением времени. Это приводит к уменьшению объема геля. Такого рода гели (высохшие) называются *ксерогелями*.

Существует два варианта взаимодействия частиц дисперсной фазы в процессе гелеобразования. Эти варианты обусловлены расстояниями между взаимодействующими частицами:

1. Расстояние между частицами измеряется несколькими толщинами ДЭС. Это имеет место тогда, когда на кривой взаимодействия частиц в зависимости от расстояния имеется достаточно глубокий *min* и высокий потенциальный барьер. Такого рода гели называются *рыхлыми гелями* с низкой упругостью. Объемное содержание дисперсной фазы составляет 1-2%.

2. Расстояние между частицами дисперсной фазы ничтожно мало. Это обусловлено незначительным *min* на кривой взаимодействия частиц в зависимости от расстояния и малым потенциальным барьером в области отталкивания частиц. Такие гели более плотные, более упругие и доля (в%) дисперсных частиц больше, чем у рыхлых.

Ребиндер предложил два типа гелевых структур:

Коагуляционные структуры (коагели) – эластичные, тиксотропные гели: взаимодействие между частицами дисперсной фазы в них обусловлено Ван-дер-ваальсовскими силами, т.е., как правило, между частицами находится небольшой слой дис-

персионной среды. Такие гели обладают эластичностью (эластомеры), т.е. после снятия нагрузки система возвращается в исходное состояние. Коагели способны переходить в золь при повышении температуры, теряют упругость при механических нагрузках и снова переходят в золь – тиксотропия.

Тиксотропия – способность к изотермическому обратному превращению золя в гель, т.е. способность коагуляционных структур самопроизвольно восстанавливать свою структуру после их механического разрушения.

Для коагелей также характерно явление *синерезиса*.

Синерезис – процесс самопроизвольного уменьшения размеров геля с одновременным выделением наружу дисперсионной среды из геля в результате процесса слипания частиц. В этом случае образуются синергетический сгусток.

При синерезисе уменьшается объем геля, но форма сохраняется. Синерезис – процесс обратимый.

2. *Конденсационно-кристаллизационные системы (твердые гели)*. Основная причина возникновения – образование химической связи между частицами. Примером могут быть цемент, гипс. Такие гели не обладают эластичностью и имеют высокую хрупкость.

2.15 Элементы управления структурно-механическими свойствами материалов

Большое количество материалов синтетического и природного происхождения, имеющих значительное хозяйственное значение, относятся к свободнодисперсным и связнодисперсным системам с коагуляционной и конденсационно-кристаллизационной структурой. Примерами являются: металлы, сплавы, керамика, бетоны, пластмассы и др. Знание фундаментальных основ возникновения систем с конкретной структурой дает возможность найти методы управления технологическим процессом получения материалов с заданными свойствами.

Большое количество широкоиспользуемых материалов относится к дисперсным системам. Структура представляет собой

мельчайшие частицы (зерна, кристаллы), хаотически связанные друг с другом. Способы получения упомянутых выше материалов предусматривают первоначальный перевод исходного сырья в жидкообразное состояние, которое дает возможность с помощью различных методов регулировать структурно-механические и другие свойства образцов. Механические свойства твердых тел полностью зависят как от свойств структуры, которая обуславливается атомным и молекулярным строением отдельно взятых кристаллов и зерен, так и от размеров расположения относительно друг друга, качества связей, дефектности, пористости и других факторов.

Монокристаллическое состояние веществ в природе найти довольно сложно. Существуют способы получения монокристаллов разных веществ, в том числе металлов и оксидов. Их строение обуславливается дальним порядком, соответствующим конкретному расположению атомов или молекул по всему монокристаллу. Существует в кристаллах и наличие плоскостей спайности, в которых наблюдаются меньшие силы связи. Прочность монокристалла вдоль этих плоскостей – наименьшая, в качестве примеров можно привести: слюду, графит, сульфид молибдена.

При поликристаллическом строении плоскости спайности не совпадают в разных зернах, из-за этого пределы упругости и прочности поликристаллической структуры значительно выше, чем у монокристаллов представленной выше структуры. Чем больше размер зерен, тем сильнее выражены особенности монокристаллов. С увеличением дисперсности зерен понижается вероятность наложения плоскостей спайности и прочность материала растет.

Кроме качества структуры отдельных зерен и хаотичности их расположения прочность структуры P_c определяется числом контактов n между зернами, приходящихся на единицу их поверхности, и прочностью отдельного контакта P_k , т.е. напряжением, необходимым для его разрыва [3]:

$$P_c = P_k n \quad (175)$$

Поверхность контактов пропорциональна числу контактов, а также, как ранее было показано, дисперсности. Таким образом, с

повышением дисперсности увеличивается поверхность контактов, что способствует увеличению прочности структуры тел.

Межчастичные взаимодействия являются основными в формировании механических свойств тел. При отсутствии притяжения между частицами дисперсной фазы (твердыми, жидкими или газообразными) дисперсные системы ведут себя как ньютоновские жидкости. Ван-дер-ваальсовы силы притяжения между частицами сохраняют подвижную структуру дисперсной системы. Если между частицами образуются химические связи, то пространственная структура стремится стать жесткой и неподвижной. Т.о., межчастичное взаимодействие взято за основу классификации структур на конденсационно-кристаллизационные и коагуляционные структуры.

Реологические свойства структуры в исследуемом образце в большой мере зависят от присутствия и качества прослоек среды между частицами, в том числе от участия различных активных добавок. «Разжижение» коагуляционной структуры объясняется уменьшением силы сцепления частиц (увеличением агрегативной устойчивости), устранением их анизотричности и изотропным механическим воздействием, например вибрацией (использование явления тиксотропии).

Механические свойства коагуляционных структур устанавливаются посредством свойств межчастичных прослоек. Через эти прослойки действуют силы притяжения между частицами, зависящие от расстояния между ними и обусловленные Ван-дер-ваальсовыми и водородными связями.

2.15.1 Образование структур в некоторых твердых телах

Рассмотрим подробнее механизмы образования и регулирования механических свойств твердых материалов, реализуемые в конкретных методах получения таких материалов, как металлы, сплавы и керамика [3].

Металлы и сплавы представляют собой кристаллизационные структуры дисперсных систем, получившиеся в процессе образования новых фаз в результате переохлаждения и пересы-

щения расплавов. Кристаллическое строение присуще металлам и сплавам. Переход из жидкого расплава в твердое состояние при охлаждении происходит с образованием зародышей: атомы металла расположены определенным образом в пространстве, образуя кристаллическую решетку зародыша. В сплавах компоненты могут сокристаллизоваться, а химические соединения между ними образуют свою кристаллическую решетку. Центры кристаллизации – это, в первую очередь, возникающие зародыши из самого металла и шлаковые, и неметаллические включения. Рост числа и размеров кристалликов приводит к их срастанию и образованию поликристаллической структуры. Множество процессов влияют на неравномерный рост кристалликов (зерен) и их хаотическую ориентацию относительно друг друга, к ним относятся: температура, состав системы при кристаллизации и т.д. В итоге образуется поликристаллический материал с разными размерами и формой ориентированных кристалликов (зерен).

Чем выше степень переохлаждения расплава и скорость его охлаждения, тем быстрее происходит образование зародышей, и тем более мелкозернистую структуру имеет металл. Мелкозернистая структура отличается более высокой механической прочностью.

Структуру слитка металла, затвердевшего в изложнице, иллюстрирует рис. 33. На рисунке 33а стрелками показано направление переноса вещества из зоны положительной кривизны в зону отрицательной кривизны.

Из микроструктуры слитка видно, что такая форма кристалликов объясняется тем, что скорость их роста наибольшая в направлении, противоположном направлению теплового потока. Внешний слой металла, который спорикасается со стенками изложницы и охлаждается первым, формируется из многочисленных мелких зерен. Далее следует слой растянутых к центру слитка столбчатых кристалликов.

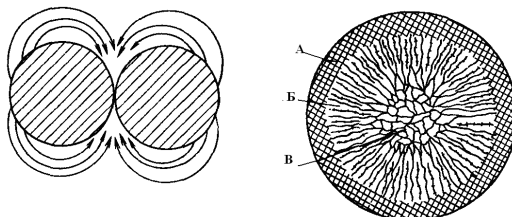


Рис.33. Структура слитка

а) Схема образования фазовых контактов между частицами при пересыщении и переохлаждении систем

б) строение затвердевшего стального слитка

А – мелкие равноосные кристаллы; Б – крупные столбчатые кристаллы (дендриты); В – крупные неориентированные кристаллы

В центре слитка находятся крупные беспорядочно ориентированные кристаллы. Там находится основная масса примесей, которая собирается при кристаллизации металла, начинающаяся с его поверхности [3].

Специальные механические свойства металлов и сплавов достигаются введением в расплав легирующих добавок. Легирование - добавление в состав материалов примесей для изменения (улучшения) физических и химических свойств основного материала. Легирование является обобщающим понятием ряда технологических процедур, различают объёмное (металлургическое) и поверхностное (ионное, диффузное и др.) легирование. В разных отраслях применяются разные технологии легирования. В металлургии легирование производится в основном введением в расплав или шихту дополнительных химических элементов (например, в сталь - хрома, никеля, молибдена), улучшающих механические, физические и химические свойства сплава. Для изменения различных свойств (повышения твёрдости, износостойкости, коррозионной стойкости и т. д.) приповерхностного слоя металлов и сплавов применяются также и разные виды поверхностного легирования. Легирование проводится на различных этапах получения металлического материала с целями повышения качества металлургической продукции и металлических изделий. Добавки упрочняют кристаллическую фазу зерна,

образуют твердые растворы с основным компонентом расплава и приводят к образованию новой дисперсной фазы.

Большое разнообразие механизмов образования конденсационно-кристаллизационных структур характерно для материалов, процесс получения которых заканчивается спеканием. Процессы спекания лежат в основе технологии керамики, а также порошковой металлургии.

Операция спекания осуществляется для придания изделиям их окончательной прочности, компактности и плотности материала, полного завершения процесса синтеза требуемых фаз, формирования размеров кристаллических зерен, состояния их границ и т.д. Рассмотрим вначале некоторые феноменологические особенности процессов, сопровождающих спекание. Спекящееся тело иногда рассматривают как комбинацию двух фаз: пустоты и вещества, - т.е. как особое состояние, связанное с дисперсностью и явлениями на границах частиц, обусловленное их значительной кривизной и поверхностной энергией. Движущей силой процессов спекания является избыточная поверхностная энергия (спекание ведет к её уменьшению). Специфичность дисперсного состояния вещества проявляется даже в таких фундаментальных физических параметрах, как температура плавления: при повышении дисперсности металлических частиц температура плавления значительно снижается относительно их компактного состояния.

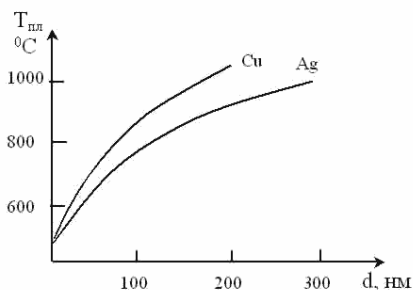


Рис. 34. Зависимость температуры плавления от дисперсности частиц меди и серебра

При повышении температуры тело, представляющее собой комбинацию пустот и соприкасающихся частиц, приобретает вначале непороговую, а затем пороговую ползучесть, т.е. способность к перемещению частиц друг относительно друга. Первая составляющая подвижности реализуется в принципе при сколь угодно малых напряжениях (например, диффузия по точечным дефектам). Вторая – связана с преодолением разного рода препятствий (здесь речь идет уже, как правило, о перемещении дислокаций).

За счет реализации разного рода способностей к перемещению происходят следующие явления: коалесценция частиц вещества и коалесценция пор между собой. Уже захваченная зерном вещества пора может выйти на межзеренную поверхность, в частности, при понижении парциального давления паров, содержащихся в ней газов, и при условии достаточной подвижности компонентов в структуре твердого тела. При коалесценции кристаллических частиц происходит рекристаллизационное поглощение одних частиц другими (как правило, более крупными). Способность к захвату пор и имеющихся первоначально на границах частиц дислокаций кристаллографического ориентационного несоответствия зависит от соотношения скорости их выхода на поверхности и скорости движения фронта рекристаллизации. В процессе рекристаллизации кроме того возможно явление диффузионного поворота мелких частиц на поверхности более крупных. В ходе рекристаллизации блоки стремятся приобрести наиболее выгодную с точки зрения энергетики форму, что называют полигонизацией. В сечении блоки выглядят при этом как шестиугольники. Таким образом, при спекании происходят процессы усадки твердого тела, изменения формы пор, рост зерен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учебное пособие «Химия растворов и поверхностных явлений» предназначено для докторантов Ph.D по специальности 6D070900 – «Металлургия», а также для бакалавров и магистрантов металлургических специальностей университетов и рекомендуется для инженерно-технических работников.

Учебное пособие содержит основные понятия, определения и закономерности химии растворов. Раскрыты следующие тематики: химическая теория растворов, термодинамика и кинетика растворения, теория электролитической диссоциации, ионообменные реакции, гидролиз, новые теории кислот и оснований.

Подробный материал, касающийся химии растворов, представлен для плавного и доступного перехода к разделу химии поверхностных явлений. Представленные разделы позволят студентам металлургических специальностей расширить информативную базу и свободно владеть материалом.

Глава, отражающая вопросы поверхностных явлений, представлена наиболее важными разделами, сопряженными с процессами, происходящими в металлургии. Материал содержит информацию по процессу флотации с физико-химической точки зрения, подробно рассмотрены вопросы адсорбции и ее видов, представлен раздел, посвященный хемосорбции, приведены примеры, встречающиеся в металлургии; материал с примерами представлен по определению дзета-потенциала; рассмотрены структурно-механические свойства и реологический метод исследования дисперсных систем.

Таким образом, разработано учебное пособие по дисциплине «Химия растворов и поверхностных явлений», адаптированное для студентов металлургических специальностей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

1. Закон Республики Казахстан от 18 февраля 2011 года № 407-IV «О науке».
2. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов. – М.: Интеграл-Пресс, 2002. – 728 с.
3. Фролов Ю.Г., Курс коллоидной химии. – М.: Альянс, 2004. – 464 с.
4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
5. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия: Учебник для вузов. – СПб.: Лань, 2000. – 480 с.
6. Зайцев О.С. Химия. Современный краткий курс: Учебное пособие. – М.: Агар, 1997. – 416 с.
7. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 471 с.
8. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Химические свойства неорганических веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 2003. – 480 с.
9. Эмсли Дж. Элементы. Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 256 с.
10. Современные теории кислот и оснований: Учеб. пособие. - Новочеркасск: УПЦ Набла. - 2003. - 52 с.
11. Геворкян А. А. Обобщенная теория кислот и оснований. Новое воззрение на реакционную способность атомов и молекул. - Гитутюн, 2006 г. - 158 стр.
12. Москва В.В. Понятие кислоты и основания в органической химии // Соросовский образовательный журнал, 1996, №12, с. 33-40.
13. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник для вузов. -М.: Химия, 1993.-400 с.
14. Щукин Е.Д. Коллоидная химия: учеб. для вузов. -М.: Высш. шк., 2006.-446 с.
15. Жуков Б.Д. Коллоидная химия: [учебник]. - Новосибирск: НГТУ, 2006.-383 с.

16. Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия: Учебник. – М.: Дрофа, 2002. – 448 с.
17. Зиман Л.Д., Леценко Н.Д. Коллоидная химия. – М.: Агар, 2003.
18. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984.
19. [<http://ru.wikipedia.org/wiki/>].
20. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие/ Б. Д. Сумм. - М.: Академия, 2006.-239 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ГЛАВА 1. ХИМИЯ РАСТВОРОВ.....	8
1.1. Основные понятия и определения. Растворы. Понятие – коллоидная химия, признаки объектов коллоидной химии.....	8
1.1.1 Признаки объектов коллоидной химии.....	11
1.1.2 Химическая теория растворов	13
1.1.3 Термодинамика растворения	14
1.1.4 Кинетика растворения	16
1.1.5 Теория растворимости	18
1.1.6 Произведение растворимости	22
1.2 Растворы неэлектролитов	23
1.2.1 Идеальный раствор	23
1.2.2 Температура кипения и замерзания растворов.....	24
1.3 Растворы электролитов	27
1.3.1 Теория электролитической диссоциации	27
1.3.2 Степень и константа диссоциации	30
1.3.3 Растворы сильных электролитов.....	34
1.4 Ионная теория кислот и оснований	35
1.4.1 Кислоты.....	36
1.4.2 Основания.....	38
1.4.3 Амфотерные основания.....	39
1.5 Ионообменные реакции.....	42
1.5.1 Типы ионообменных реакций	42
1.5.2 Уравнения ионообменных реакций	44
1.5.3 Направление ионообменных реакций	45
1.6 Гидролиз.....	46
1.6.1 Гидролиз солей.....	46
1.6.2 Необратимый гидролиз.....	48
1.7 Новые теории кислот и оснований	49
1.7.1 Теория сольвосистем	50
1.7.2 Протонная теория	51
1.7.3 Электронная теория	54
1.7.4 Теория Усановича	55

2	ГЛАВА 2. ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ	58
2.1	Классификация поверхностных явлений и дисперсных систем. Основные пути развития коллоидной химии.....	59
2.1.1	Классификация поверхностных явлений.....	59
2.1.2	Классификация дисперсных систем.....	59
2.1.2.1	Классификация по агрегатному состоянию.....	59
2.1.2.2	Классификация по структуре.....	61
2.1.2.3	Классификация по дисперсности.....	61
2.1.2.4	Классификация по межфазному взаимодействию...	63
2.1.2.5	Классификация по фазовой различимости. Суспензии и молекулярные коллоиды.....	64
2.1.2.6	Основные пути развития коллоидной химии.....	65
2.2	Термодинамика и строение поверхностного слоя. Основные термодинамические параметры поверхностного слоя.....	66
2.2.1	Основы термодинамического описания поверхностных явлений. Геометрические параметры.....	66
2.2.2	Термодинамические функции поверхностного слоя.	67
2.3	Адсорбция и поверхностное натяжение. Образование двойного электрического слоя. Строение мицеллы. Суспензионный эффект.....	72
2.3.1	Адсорбция. Виды адсорбции.....	72
2.3.2	Адсорбция на однородных поверхностях. Фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса.....	77
2.3.3	Поверхностная активность.....	80
2.3.4	Поверхностное натяжение.....	81
2.3.5	Поверхностно активные вещества (ПАВ). Классификация ПАВ.....	86
2.3.6	Мицеллообразование ПАВ.....	87
2.3.7	Строение мицелл ПАВ. Солюбилизация.....	91
2.3.8	Образование и строение двойного электрического слоя. Механизм образования двойного электрического слоя	95
2.3.8.1	Термодинамические соотношения между поверхностным натяжением и электрическим потенциалом ДЭС	97

2.3.8.2	Специфическая адсорбция ионов	99
2.4	Межмолекулярные и межфазные взаимодействия...	104
2.4.1	Адгезия, смачивание и растекание жидкостей, краевой угол.....	104
2.4.2	Эффект Марангони.....	109
2.4.3	Межфазное натяжение на границе между взаимно насыщенными жидкостями.....	111
2.4.4	Флотация.....	213
2.5	Адсорбционные взаимодействия. Адсорбция ПАВ. Состояние поверхностных пленок.....	116
2.5.1	Адсорбция на границе газ-твердое тело.....	117
2.5.2	Закон Генри.....	120
2.5.3	Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра...	121
2.5.4	Уравнение Фрейндлиха.....	124
2.5.5	Адсорбция на границе раствор – газ.....	125
2.5.6	Адсорбция на границе твердое тело-раствор.....	129
2.5.6.1	Молекулярная адсорбция.....	129
2.5.6.2	Адсорбция сильных электролитов.....	131
2.5.7	Изотермы адсорбции и поверхностного натяжения ПАВ.....	132
2.5.8	Типы поверхностных пленок.....	134
2.6	Ионообменная адсорбция. Хроматография.....	136
2.6.1	Классификация ионитов	136
2.6.2	Сущность и классификация методов хроматографии.	137
2.7	Кинетические свойства и методы исследования дисперсных систем. Седиментация и седиментационный анализ дисперсности.....	141
2.7.1	Седиментация и седиментационный анализ дисперсности.....	141
2.7.1.1	Свободнодисперсные системы.....	143
2.7.1.2	Закономерности седиментации в гравитационном и центробежном полях.....	146
2.7.1.3	Седиментационный анализ дисперсности.....	148
2.8	Молекулярно-кинетические свойства свободнодисперсных систем. Электрокинетические явления....	150
2.8.1	Броуновское движение и его молекулярно-кинетическая природа.....	150

2.8.2	Закон Эйнштейна-Смолуховского.....	153
2.8.3	Осмотические свойства дисперсных систем и мембранное равновесие	153
2.8.4	Электрокинетические явления.....	155
2.8.5	Электроосмос.....	156
2.8.6	Электрофорез.....	157
2.9	Явление переноса в пористых телах. Мембранные методы разделения смесей.....	160
2.9.1	Основные законы течения жидкостей в пористых телах. Капиллярная пропитка.....	160
2.9.2	Мембранные методы разделения смесей.....	161
2.10	Оптические свойства и методы исследования дисперсных систем.....	163
2.10.1	Рассеяние света ультрамикрорегетерогенными системами и методы исследования, основанные на рассеянии света. Окраска и оптическая анизотропия дисперсных систем.....	164
2.10.2	Оптические методы исследования коллоидных систем.....	166
2.11	Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем.....	167
2.11.1	Растворы коллоидных ПАВ (ассоциативные коллоиды).....	170
2.12	Растворы высокомолекулярных соединений.....	173
2.12.1	Теория ДЛФО.....	175
2.13	Структурно-механические свойства и реологический метод исследования дисперсных систем.....	181
2.13.1	Реология как метод исследования структуры дисперсных систем. Основные понятия и идеальные законы реологии.....	181
2.14	Реологические свойства дисперсных систем.....	186
2.15	Элементы управления структурно-механическими свойствами материалов.....	189
2.15.1	Образование структур в некоторых твердых телах...	191
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	196
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ.....	197
	СОДЕРЖАНИЕ.....	199

Учебное издание

Чепуштанова Татьяна Александровна

ХИМИЯ РАСТВОРОВ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Учебное пособие

Нач. РО ИИЦ

Редактор

Компьютерная верстка

З. Губайдулина

Г. Дюсенбаева

А.Б. Аришова

Подписано в печать 27.08.2013 г.

Тираж 300. Формат 60 x 84x 1/16. Бумага типогр. №1.

Уч.-изд.л.12,9. Усл. п.л 11,9. Заказ № 201.

Издание Казахского национального технического
университета имени К.И. Сатпаева

Информационно-издательский центр КазНТУ

г. Алматы, ул. Сатпаева, 22

ISBN 978-601-228-531-4



9 786012 285314