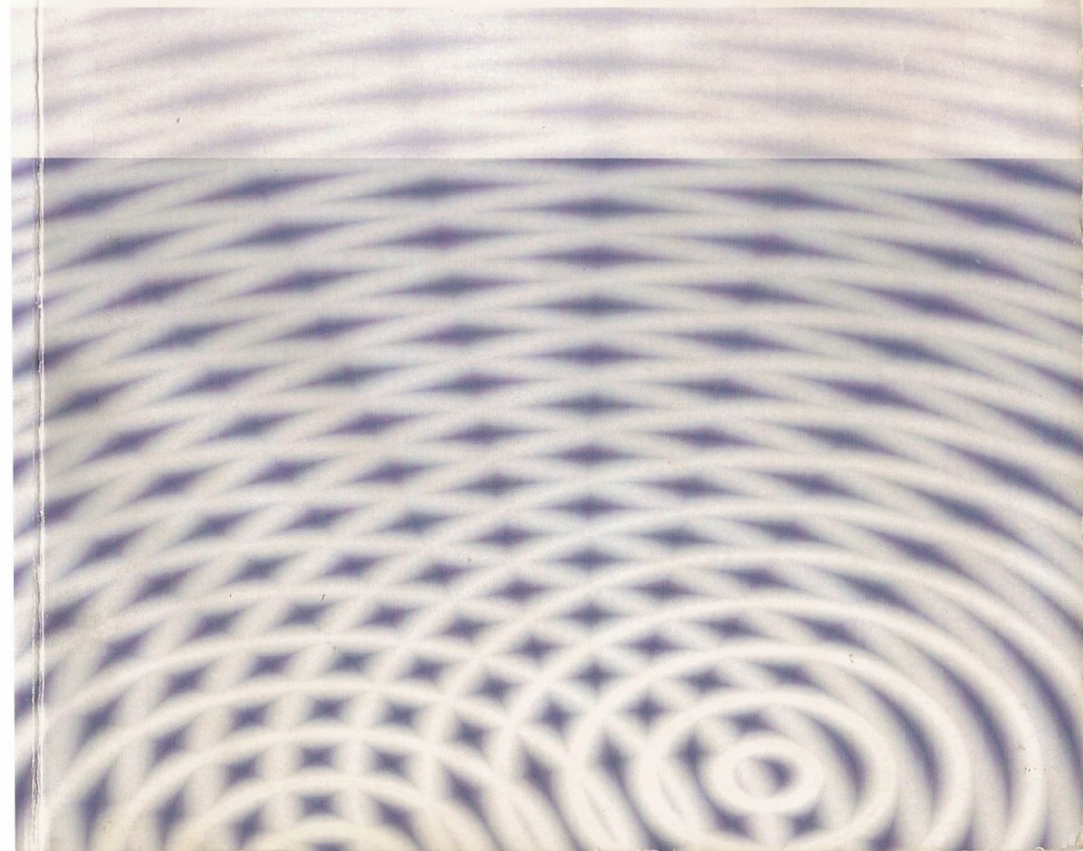


**И.М. Кувшинников
Т.А. Чарикова**

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ



И.М. Кувшинников, Т.А. Чарикова

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ
И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ**



**Москва
Издательство МГОУ
2008**

УДК 544(075)
ББК 35.20/46
К 88

Рецензенты: В.П. Данилов, д-р химических наук,
зав. лабораторией ИОНХ РАН;
О.Н. Шевердяев, д-р технических наук,
зав. кафедрой химической технологии переработки
полимерных материалов и органических веществ МГОУ

Кувшинников И. М., Чарикова Т. А.

К 88 Поверхностные явления и дисперсные системы:
Учеб. пособие для вузов. – М.: Изд-во МГОУ, 2008. –
ISBN 978-5-7045-0858-8.

Учебное пособие полностью соответствует государственному стандарту. В него, кроме описания коллоидных систем, входят разделы, посвященные наносистемам и грубодисперсным порошкам, рассмотрены химико-технологические проблемы, связанные с производством и применением продуктов, получаемых на основе гетерогенных систем.

Учебное пособие написано на высоком теоретическом уровне, языком, доступным для широкого круга читателей-студентов.

УДК 544(075)
ББК 35.20/46

ISBN 978-5-7045-0858-8 © И.М. Кувшинников,
Т.А. Чарикова, 2008
© Оформление. Изд-во МГОУ, 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Рабочая программа курса.....	5
Список рекомендуемой литературы.....	10
Методические указания, основы теории по программе курса и вопросы для выполнения контрольных заданий.....	10
Электрокинетические свойства коллоидных систем.....	39
Получение и разрушение коллоидных систем.....	46
Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем.....	58
Оптические свойства коллоидных систем.....	66
Реологические свойства дисперсных систем.....	72
Отдельные представители коллоидных систем.....	89
Решение типовых задач.....	99
Задачи для контрольного задания.....	103

ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемое учебное пособие посвящено описанию физико-химических и технологических свойств дисперсных многокомпонентных гетерогенных систем, в которых основной компонент представлен мельчайшими частицами размером $10^{-9} \div 10^{-4}$ м. Такие системы обладают специфическими свойствами, с которыми постоянно приходится встречаться в химико-технологической практике.

При изучении теоретического материала необходимо учитывать, что курс «Поверхностные явления и дисперсные системы» не отражает самостоятельное научное направление, а является составной частью физической химии как науки о химических и физико-химических процессах.

В программе дисциплины «Поверхностные явления и дисперсные системы» (ПЯДС) в отличие от курса «Коллоидная химия», который преподавался ранее, и где анализировались аналогичные дисперсные системы, но с размерами частиц от 10^{-7} до 10^{-5} м, в настоящем учебном пособии рассматриваются системы в более широком диапазоне размеров дисперсных частиц, указанном выше. В настоящее время в связи с созданием новых высокотехнических химико-технологических процессов и необходимостью их дальнейшего развития надо рассматривать следующие классы дисперсных структур:

- наносистемы с размерами частиц $10^{-9} \div 10^{-7}$ м;
- коллоидные системы с размерами частиц $10^{-7} \div 10^{-5}$ м, в том числе: коллоидные растворы (золи), эмульсии, суспензии, технологические пульпы, пасты, связнодисперсные структуры (гели), туманы, дымы;
- пены с размерами пузырьков газа в сравнительно широком диапазоне размеров ($10^{-6} \div 10^{-2}$ м);
- кристаллические порошки с размерами частиц $10^{-6} \div 10^{-3}$ м;
- грубодисперсные поликристаллические системы с размерами твердых частиц $10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-3}$ м, в том числе, капиллярно-пористые гранулы (катализаторы, сорбенты, удобрения);
- растворы высокомолекулярных веществ.

Тем не менее, основная часть программы курса ПЯДС посвящена изучению свойств коллоидных систем, поскольку именно с ними наиболее часто приходится встречаться в производственной практике.

Настоящее учебное пособие состоит из семи разделов, каждый из которых содержит краткое изложение теории по рассматриваемому вопросу, методические указания по его усвоению, вопросы для контрольного задания. При изложении теоретических вопросов, методических указаний и контрольных вопросов были использованы отдельные фрагменты из ранее изданного методического пособия¹, которое широко использовалось студентами МГОУ при изучении курса коллоидной химии. К настоящему времени эти методические указания в значительной мере устарели и потребовали серьезной научной и редакторской переработки и расширения содержания.

В процессе самостоятельной проработки курса студенты заочного отделения должны выполнить контрольное задание, которое состоит из 8 вопросов и 10 задач I-го или II-го варианта в соответствии с таблицей. Номер задания выбирается по последней цифре шифра зачетной книжки студента. Задачи для контрольного задания даны в заключительном разделе.

Таблица

№ задания	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Вопросы	1;11	2;12	3;13	4;14	5;15	6;16	7;17	8;18	9;19	10;20
	I вариант					II вариант				

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА КУРСА

Рабочая программа курса коллоидной химии, изучаемого студентами химико-технологического факультета МГОУ, составлена с учетом количества учебных часов, предусмотренного учебным планом по дисциплине. Она представляет собой

¹ М.А. Лунина, Г.В. Данюшин. «Коллоидная химия»: Методические указания (с программой) и контрольные задания. – М.: Высшая школа, 1980.

перечень вопросов, представленных ниже, для обязательного изучения студентами как в период сессий на лекциях, практических и лекционных занятиях, так и, частично, самостоятельно по учебнику и учебным пособиям.

Дисперсные системы

Понятие о дисперсности, дисперсных фазах, дисперсионных средах и дисперсных системах. Классификация дисперсных систем по степени дисперсности, агрегатному состоянию дисперсных фаз и дисперсионных сред, и по степени взаимодействия дисперсионных фаз и дисперсионных сред. Понятие о дисперсных системах и поверхностных явлениях как о специфическом научном направлении в физической химии.

Наночастицы и наносистемы, специфика их кристаллической структуры, строения частиц и химической активности. Точечные дефекты в кристаллах химических продуктов и их влияние на физико-химические и физико-механические свойства реальных кристаллов. Применение наносистем в современной химической технологии и других отраслях техники.

Поверхностные явления и адсорбция

Понятие о поверхностной энергии конденсированных фаз. Работа образования новой поверхности и ее связь с поверхностной энергией. Поверхностное натяжение жидкостей и твердых тел, методы его определения. Особенности структуры поверхности твердых материалов и ее влияние на поверхностную энергию диспергированных материалов. Энергетическая неоднородность поверхности кристаллических тел. Различие между поверхностным натяжением жидких и твердых тел. Смачиваемость твердых тел, угол смачивания. Гидрофобность и гидрофильность поверхностей твердых, жидких и газовых фаз. Разделение смеси порошковидных тел методом флотации.

Понятие об адсорбции и хемосорбции. Локализованная и нелокализованная адсорбция. Поверхностная диффузия и растекание.

Термодинамика адсорбции и хемосорбции. Уравнение I закона термодинамики для тонко диспергированных тел. Адсорбция как экзотермический процесс. Теория мономолекулярной адсорбции и хемосорбции. Изотермы адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха. Анализ и решение уравнений этих изотерм. Понятие о многослойной адсорбции. Теория Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ). Адсорбционная емкость сорбентов.

Адсорбция на границе: раствор-газ. Фундаментальное уравнение изотермы Гиббса. Поверхностно активные вещества (ПАВ) и поверхностно инактивные вещества. Понятие о дифильности молекул. Применение ПАВ в химии и технологии. Классификация ПАВ. Поверхностная активность растворенных ПАВ.

Адсорбция на границе твердой и жидкой фаз. Правило уравнивания полярностей Ребиндера. Влияние на адсорбцию лиофильности и лиофобности адсорбента и адсорбата.

Ионный обмен. Ионообменная адсорбция сильных электролитов. Ионообменники на основе природных глинистых материалов. Ионообменные смолы. Катиониты и аниониты. Очистка воды от примесей электролитов с помощью ионообменных смол.

Электрокинетические свойства коллоидных систем

Возникновение двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности дисперсных частиц. Модели ДЭС по Гельмгольцу, Гуи и Штерну. Электрический потенциал поверхности коллоидной частицы и ее электрокинетический потенциал (ξ – потенциал). Электроосмос и электрофорез. Потенциалы течения и седиментации. Зависимость ДЭС от концентрации электролита и температуры раствора. Методы экспериментального определения величины ξ – потенциала.

Строение мицелл. Формула мицеллы. Потенциалобразующий слой. Правило Пескова-Фаянса. Слой противоионов. Изoeлектрическая точка. Перезарядка поверхности частиц.

Получение и разрушение коллоидных систем

Синтез коллоидных систем методами физической и химической конденсации. Осаждение нерастворимых осадков из пересыщенных растворов как фазовый переход при протекании химической реакции (седиментация). Скорость седиментации, ее зависимость от температуры. Конденсация дисперсной фазы из пересыщенных паров. Стабилизация образующейся коллоидной системы. Примеры стабилизаторов, используемых в практике. Пенообразование в химико-технологических процессах, методы борьбы с этим явлением.

Синтез коллоидных систем методом диспергирования. Коллоидные мельницы. Электрические методы диспергирования. Диспергирование с помощью ультразвука. Адсорбционное понижение прочности при помолу минералов с высокой твердостью. Получение лиофильных коллоидных систем методом самопроизвольного диспергирования при малых значениях межфазного поверхностного натяжения. Пептизация, правило осадков.

Понятия об устойчивости лиофобных коллоидных систем. Агрегативная и седиментационная устойчивость золей. Факторы стабилизации коллоидных систем: электрический, сольватационный, структурно-механический и энтропийный. Химические стабилизаторы коллоидных систем. Механизм их действия.

Коагуляция (разрушение) коллоидных систем. Механизмы коагуляции. Зависимость коагуляции от концентрации дисперсной фазы и от температуры. Коагуляция дисперсных структур методом соосаждения с грубодисперсными взвесями. Коагуляция золей под воздействием холода (замораживания).

Медленная и быстрая коагуляция. Кинетика быстрой коагуляции по Смолуховскому. Коагулянты. Правила коагуляции электролитами. Зависимость начальной скорости коагуляции от концентрации добавленного электролита.

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем

Диффузия атомов, ионов, молекул, молекулярных комплексов, тонкодисперсных частиц. Направленный диффузионный поток при наличии градиента концентрации. Закон диффузии Фика. Коэффициент диффузии, его размерность. Самодиффузия. Энтропия диффузионных процессов.

Броуновское движение коллоидных частиц, его диффузионная и тепловая природа. Теория броуновского движения Эйнштейна-Смолуховского. Уравнение среднего сдвига ($\bar{\Delta}$) коллоидной частицы – ее видимого перемещения в дисперсионной среде за время τ . Зависимость коэффициента диффузии от свойств дисперсионной среды и размеров частицы. Диффузионно-седиментационное равновесие. Гипсометрическая высота.

Поверхностная и объемная диффузия ионов, молекул и молекулярных комплексов в кристаллических структурах.

Оптические свойства коллоидных систем

Явления, наблюдаемые при прохождении луча света через дисперсную систему. Рассеивание света и метод его наблюдения. Уравнение Рэлея, границы его применимости. Флюоресценция.

Поглощение фотонов коллоидными системами. Закон Ламберта-Бугера-Бера. Оптическая плотность. Оптические методы определения концентрации дисперсной фазы в эмульсиях и суспензиях. Определение размера и форм коллоидных частиц. Турбидиметрия и нефелометрия.

Реологические свойства коллоидных систем

Понятие о вязкости газовых и жидких фаз. Закон вязкого течения Ньютона. Динамическая и кинематическая вязкость. Единицы их измерения в системах СИ и CGS.

Текучесть, пластичность, упругость и прочность дисперсных систем. Деформация дисперсных структур. Скорость де-

формации. Пластическая прочность дисперсной структуры. Пределы пластичности. Модели физических тел. Идеальное тело Ньютона. Идеально пластичное тело Сен-Венана-Кулона. Идеально упругое тело Гука.

Список рекомендуемой литературы

Основной

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): Учебник. – М.: Высшая школа, 2004.
2. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: Учебник. – М.: Высшая школа, 2004.
3. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. – М.: Академия, 2006.

Дополнительный

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии: Учебник. – М.: Химия, 1976.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: Учебник. – Л.: Химия, 1990.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ, ОСНОВЫ ТЕОРИИ ПО ПРОГРАММЕ КУРСА И ВОПРОСЫ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

Физикохимия дисперсных систем

Прежде чем овладевать теорией по этому вопросу студенты должны вернуться к общим методическим указаниям, изложенным в самом начале данного учебного пособия, где сформулирован предмет курса ПЯДС и обосновано его содержание.

Основы теории

Физикохимия дисперсных систем как одно из весьма важных научных направлений среди совокупности химических на-

ук исследует особенности поведения и термодинамические свойства так называемых коллоидных и других дисперсных систем. Эти системы представляют собой тонко раздробленный материал заданного состава, равномерно распределенный в объеме другого вещества. Раздробленный материал называется **дисперсной фазой**, а вещество, в которой он распределен, – **дисперсионной средой**. Совокупность дисперсной фазы и дисперсионной среды называется **дисперсной системой**.

Название «коллоидная химия» произошло от греческого слова *cola*, что в переводе на русский язык означает клей. Первыми объектами изучения коллоидной химии еще в XIX веке были растворы высокомолекулярных соединений: гуммиарабика, желатины крахмала и др., обладающие свойствами клеев. Углубленное исследование состава и свойств этих соединений привело к следующим важным выводам:

- коллоидное состояние веществ характеризуется образованием гетерогенной дисперсной структуры, которая и придает этому состоянию специфические химические и физико-химические свойства, принципиально отличные от свойств всех других систем;
- коллоидное состояние может быть достигнуто не только для высокомолекулярных полимерных веществ, как предполагали вначале, но и для материалов любого химического состава, как растворимых, так и нерастворимых в дисперсионной среде;
- коллоидные системы являются термодинамически неравновесными системами, не подчиняющимися правилу фаз Гиббса. Их устойчивость определяется специфической структурой коллоидных систем.

Таким образом, дисперсное состояние вещества – это специфическое состояние гетерогенных систем, а ПЯДС – это одно из направлений физической химии.

Дисперсность материалов

Дисперсность – это раздробленность материала до уровня мелких частиц. В зависимости от среднего размера частиц раз-

дробленного материала различают следующие степени его дисперсности: наночастицы размером $10^{-9} - 10^{-7}$ м; ультрамикродисперсные частицы (коллоидные частицы) размером $10^{-7} - 10^{-5}$ м; микрогетерогенные частицы размером $10^{-5} - 10^{-3}$ м; грубодисперсные частицы величиной $\geq 10^{-3}$ м. Совокупность дисперсных частиц образует дисперсную фазу.

Из этой классификации дисперсности раздробленных материалов следует, что коллоидная химия является лишь частью более широкого научного направления исследования дисперсных систем. Длительное время именно коллоидным системам уделялось основное внимание, поскольку, во-первых, огромное количество природных материалов и синтетических продуктов химической промышленности представляет собой именно коллоидные растворы, а во-вторых, коллоидные растворы по своим свойствам и поведению в химико-технологических процессах существенным образом отличаются от поведения истинных растворов и механических смесей компонентов. Лишь в последнее время наука приступила к детальному изучению других дисперсий: наночастиц и нанотехнологий, с одной стороны, и грубодисперсных материалов (катализаторов, сорбентов, гранулированных удобрений, окатышей, бетонов) — с другой.

Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы можно классифицировать по различным признакам: размеру частиц, агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, характеру взаимодействия между дисперсной фазой и средой. Наиболее распространена классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

И дисперсные фазы, и дисперсионные среды могут быть в любом агрегатном состоянии. Системы с жидкой дисперсионной средой носят название золи (лиозоли) или гели в зависимости от образования сил сцепления дисперсных частиц друг с другом. Системы с газообразной дисперсионной средой называются аэрозолями или аэрогелями. В приведенной ниже таблице рассматривается классификация наиболее часто встре-

чающихся в природе и в химической технологии дисперсных систем по агрегатному состоянию компонентов.

Таблица 1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию компонентов

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Название системы
Газ	Жидкость	Туман, аэрозоль
	Твердое тело	Дым, пыль, аэрогель
Жидкость	Газ	Пена, капиллярно-пористые тела
	Жидкость	Эмульсия
	Твердое тело	Суспензия, пульпа, коллоидный раствор (золь)
Твердое тело	Газ	Твердая пена (пенобетон, пенополиуретан и др)
	Жидкость	Твердая эмульсия
	Твердое тело	Сплавы, рудные ископаемые, твердые золи

Дисперсные системы классифицируют также по степени их межфазного взаимодействия. В зависимости от интенсивности межмолекулярного притяжения между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой дисперсные системы подразделяют на лиофобные и лиофильные системы. Согласно современной теории, разработанной академиком. П.А. Ребиндером и учеными его школы, различие лиофобных и лиофильных дисперсных систем определяются величиной свободной межфазной энергии σ_{12} на границе фаз «частица-среда». Эта величина может быть больше или меньше некоторой граничной величины σ_m , определяющей среднюю кинетическую энергию теплового движения частиц. Условие существования лиофобной дисперсной системы, которая не может быть получена самопроизвольным растворением, характеризуется соотношением: $\sigma_{12} \gg \sigma_m$. Леофобные системы (золи и суспензии металлов, оксидов, солей, природных минералов, гидродисперсии полиме-

ров, латексы, эмульсии с водной и органической дисперсионной средой и др.) являются термодинамическими неравновесными, так как в них протекают процессы агрегации частиц, обусловленные избытком свободной поверхностной энергии.

Условие существования лиофильной коллоидной системы (двухфазной, но термодинамически устойчивой и образующейся самопроизвольно) характеризуется условием: $\sigma_{12} \ll \sigma_m$. Такие лиофильные системы образуют мыла, красители, самопроизвольно образующиеся эмульсии. Леофобная система может быть "лиофилизирована" и приобрести свойства лиофильной системы, если поверхность дисперсной фазы адсорбирует достаточное количество сильного поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Леофильные системы, в отличие от леофобных систем, характеризуются достаточно сильным взаимодействием частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой с образованием гидратных и сольватных оболочек. Эти системы достаточно устойчивы, дисперсная фаза в таких средах может подвергаться самопроизвольному диспергированию (например, мыло, некоторые виды природных глинистых материалов и др.). Для леофобных систем характерно слабое взаимодействие такого рода. Они термодинамически неустойчивы и требуют применения специальных методов стабилизации.

В зависимости от интенсивности межмолекулярного взаимодействия частиц дисперсной фазы между собой коллоидные системы подразделяют на дисперсионно-свободные и дисперсионно-связные системы. Дисперсионно-свободные системы обычно находятся в жидком состоянии с большей или меньшей термодинамической устойчивостью. Каждая частица свободно диффундирует в объеме жидкого растворителя (это – коллоидные растворы, называемые золями, а также эмульсии и суспензии). При столкновении друг с другом частицы эмульсий и суспензий могут образовывать крупные агломераты, которые оседают на дно в виде осадка. Золи, в отличие от эмульсий и суспензий, обычно находятся в более устойчивом, псевдоравновесном состоянии. Это обусловлено специфическими особенностями структуры дисперсной фазы (см. строение мицелл). Свободно дисперсные системы содержат частицы, легко

перемещающиеся в объеме среды под влиянием сил тяжести или диффузии. В связно дисперсных системах частицы соединены между собой в общую структуру и не могут свободно перемещаться (рудные ископаемые, сплавы, пасты, многокомпонентные твердые тела, пены).

Удельная поверхность дисперсной фазы

Важнейшим следствием высокой степени раздробленности дисперсной фазы является ее высокая удельная поверхность. Под термином «удельная поверхность» понимается суммарная площадь поверхности частиц раздробленного вещества, отнесенная к единице массы дисперсной фазы или ее объема, выраженная в м²/г или в м²/мл.

Рассмотрим изменение удельной поверхности какого-нибудь гипотетического вещества при увеличении его дисперсности. Примем его плотность за единицу в г/мл, а форму частиц – в виде кубиков. Данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Длина граней кубиков, м	Число кубиков	Удельная поверхность, м ² /г
$1 \cdot 10^{-2}$	1	$6 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-3}$	1000	$6 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^{-1}$
$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{15}$	60
$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{21}$	6000

Благодаря высокой удельной поверхности раздробленных конденсированных тел в них наиболее сильно проявляются поверхностные явления: высокий уровень поверхностной энергии, адсорбция газов, паров, различных ионов, атомов, молекул или молекулярных комплексов, смачивание поверхности жидкостями, образование двойных электрических слоев, электрокинетические явления, о которых речь пойдет ниже и др.

Под **конденсированными телами** понимают совокупность жидких и твердых тел. В отличие от газов конденсированные тела отличаются интенсивным взаимодействием на уровне межмолекулярных сил сцепления. Межфазные границы в конденсированных системах характеризуются достаточно высокими потенциальными энергетическими барьерами, называемыми **поверхностной энергией**. Она оказывает большое влияние на свойства и поведение твердых и жидких веществ в химических и физико-химических процессах. Такие явления как адсорбция, адгезия и катализ, прочностные свойства различных изделий из металлов, сплавов, керамики и других конструкционных материалов, давление пара над конденсированными системами, — все это определяется уровнем поверхностной энергии. В химической технологии залипание производственной аппаратуры и ее интенсивная коррозия также, в значительной мере, связаны с поверхностной энергией конструкционных материалов. При протекании химических реакций в некоторых технологических процессах (например, в производстве простого и двойного суперфосфата) под влиянием поверхностной энергии возникают блокирующие барьеры между реагентами. Это резко снижает скорость процесса и выход готового продукта. Поверхностная энергия влияет также на скорость растворения компонентов реакции, проявляется в процессах кристаллизации, агломерации и гранулирования, дробления и помола реагентов. Она определяет угол естественного откоса сыпучих материалов, гигроскопичность и слеживаемость химических продуктов и многое другое. В связи со сказанным химик-технолог должен знать и учитывать в производственной практике энергетические особенности поверхности конденсированных тел.

Чтобы ясно представить себе, чем занимается наука коллоидная химия и что представляют объекты её исследований, студент должен уяснить себе, что понятие *«коллоидная система»* является синонимом понятия *«ультрамикродисперсная система»*.

Мельчайшие частицы дисперсной системы — это не молекулы, а гораздо более крупные образования — мицеллы (агрега-

ты из многих молекул). Эти частицы могут быть капельками жидкости, распределёнными в объёме другой жидкости, или маленькими кристаллами вещества, раздробленными в газе, жидкости, твердом теле, или пузырьками газа, находящимися в объёме жидкости и образующими с ней поверхность раздела фаз. Поскольку образование любой поверхности раздела фаз требует затраты определенной работы, величина которой зависит от величины поверхности и прочности межмолекулярных связей, постольку образовавшаяся поверхность обладает свободной поверхностной энергией. Свободная поверхностная энергия дисперсной системы пропорциональна общей поверхности раздела фаз. Для высокодисперсных коллоидных систем свободная поверхностная энергия велика — это характерное свойство дисперсных систем, проявляющееся в большинстве коллоидно-химических явлений.

Таким образом, коллоидная химия — это наука о свойствах гетерогенных высокодисперсных систем и протекающих в них процессах. Поскольку все коллоидные системы обладают большим запасом поверхностной энергии, постольку в них самопроизвольно протекают все те процессы, в которых присущий им избыток свободной энергии Гиббса (ΔG) может быть израсходован. К таким процессам относятся: адсорбция посторонних молекул поверхностью диспергированного вещества, коагуляция (слипание дисперсных частиц) и гетерокоагуляция (слипание частиц разной природы), образование плёнок на поверхности раздела фаз и образование объёмных структур (агломератов). Следует подчеркнуть тесную связь поверхностных явлений с коллоидно-химической структурой дисперсных фаз. Поэтому в настоящее время принято характеризовать коллоидную химию как науку о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем.

Знакомясь с ней, следует обратить внимание на большое разнообразие реальных дисперсных систем. Внешне различные системы (порошки, туманы, пены, суспензии, эмульсии, дымы) объединены общими характерными признаками: все они гетерогенны, с большой удельной поверхностью дисперсной фазы

и, соответственно, с большим запасом свободной поверхностной энергии.

Коллоидные системы классифицируют также по форме частиц (топографическому признаку): на корпускулярные, фибриллярные (волокнистые) и ламеллярные (плёночные). В корпускулярных системах размеры частиц дисперсной фазы малы по всем трем измерениям (т.е. частицы, как правило, имеют форму, близкую к сферической), в фибриллярных – они малы по двум измерениям (волокнистые материалы), в плёночных – по одному измерению.

К коллоидным системам часто относят растворы высокомолекулярных соединений (ВМС). Однако надо иметь в виду, что ВМС принципиально отличаются от коллоидных лиофобных систем. Первые образуются самопроизвольно при растворении исходных высокомолекулярных веществ в растворителях и представляют собой гомогенные, термодинамически равновесные системы; вторые являются гетерогенными, неравновесными дисперсными системами. Тем не менее, в плохих растворителях растворы ВМС содержат макромолекулы, свёрнутые в компактные клубки, по существу представляющие отдельную фазу. Такие растворы следует отнести к коллоидным системам. В концентрированных растворах высокомолекулярных соединений возникают достаточно большие ассоциаты макромолекул, которые также можно рассматривать как специфическую дисперсную фазу.

Поверхностные явления и адсорбция

При освоении теоретического материала данного раздела необходимо, прежде всего, обратить особое внимание и разобраться в сущности таких понятий как дисперсность веществ, дисперсные частицы и дисперсные системы. Необходимо понимать и знать, что дисперсные системы обладают специфическими физико-химическими свойствами (сорбционными, электрокинетическими, молекулярно-кинетическими, оптическими, структурно-механическими и др.), обусловленными особенностями структуры, т.е. внутреннего строения таких систем, обу-

словленного межмолекулярным взаимодействием. Эти свойства в большой степени зависят от размеров дисперсных частиц, поэтому следует также разобраться с различными методами классификации систем: по размерам частиц, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по межмолекулярному взаимодействию этих фаз. Обратите внимание, что коллоидные системы являются частным случаем в ряду различных дисперсных систем.

Большую роль в свойствах дисперсных систем играет суммарная площадь поверхности дисперсных частиц. В связи с этим следует разобраться, что означает термин «удельная поверхность» дисперсной фазы и как она определяется. Необходимо понять, что образование новой поверхности требует большой затраты внутренней энергии системы в связи с выполнением работы по диспергированию материала. Основная часть этой энергии остается в приповерхностных слоях вновь образованной поверхности и составляет основу поверхностной энергии на границе фаз. Следует различать поверхностную энергию жидких дисперсных фаз и твердых кристаллических частиц. Поверхностная энергия жидкостей – поверхностное натяжение σ – является свойством не только дисперсных систем, но и любой однокомпонентной жидкости, это постоянная величина при заданной температуре, приводимая в справочной литературе. В отличие от жидкостей поверхностная энергия твердых частиц характеризуется не только величиной σ на ровной поверхности частицы, но и энергией дефектов кристаллической структуры. Это приводит к энергетической неоднородности поверхностного слоя.

Важнейшим свойством дисперсных структур является их высокая сорбционная активность. Очевидно, что движущей силой сорбционных процессов является стремлением системы уменьшить общую величину внутренней энергии за счет снижения величины σ . Необходимо разобраться с основными уравнениями изотерм адсорбции и условиями их применения для характеристики жидких и твердых дисперсных фаз, а также в механизме адсорбции различных ионов электролитов на поверхности дисперсных частиц. Следует также разобраться с ад-

сорбцией поверхностно-активных веществ (ПАВ), понять, что такое поверхностная активность ПАВ и знать их применение в химической практике.

Поверхностная энергия в гетерогенных системах

Как указывалось во введении, коллоидные системы характеризуются высокой удельной поверхностью и связанной с ней высокой поверхностной энергией. Увеличение площади поверхности на границе фаз всегда связано с затратой определенной работы и, в соответствии с I законом термодинамики, с образованием в поверхностном слое определенного энергетического потенциального барьера, величина которого называется поверхностной энергией. Так, например, при растяжении поверхности жидкости на границе с воздухом молекулы, которые первоначально находились в объеме жидкой фазы, оказываются на поверхности. Для компенсации сил притяжения между этими молекулами и их окружением необходимо совершить некоторую работу. Этот процесс, в какой-то степени, напоминает испарение жидкости. Однако разница в том, что при испарении молекулы полностью удаляются из жидкости, унося с собой избыток энергии, позволивший им вырваться из конденсированной фазы. В отсутствии испарения на молекулы поверхностного слоя действуют интенсивные межмолекулярные силы со всех сторон, кроме направления, обращенного в газовую фазу. В результате в поверхностном слое концентрируется потенциальная энергия, называемая **поверхностным натяжением**. Суммарная величина поверхностного натяжения пропорциональна площади поверхности частиц дисперсной фазы, поэтому, в соответствии со вторым законом термодинамики, жидкость стремится уменьшить свою поверхность. Таким образом, поверхностное натяжение жидкости (как, впрочем, и твердой дисперсной фазы) можно определить как энергию, которую необходимо затратить для увеличения площади поверхности дисперсной фазы на единицу. Таким образом, математически поверхностное натяжение определяется уравнением:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U_s}{\partial s} \right)_{T,p,n}, \quad (1)$$

где s — удельная поверхность дисперсной фазы;

U_s — внутренняя энергия поверхностного слоя дисперсной фазы;

n — количество молей диспергированного вещества в системе.

В интегральной форме энергия, которую необходимо затратить для совершения работы на увеличение удельной поверхности дисперсной фазы, определяется уравнением:

$$\Delta U_s = \sigma \cdot \Delta s. \quad (2)$$

В дисперсных системах нельзя пренебрегать затратой внутренней энергии на образование межфазной поверхности, поэтому I закон термодинамики в этом случае должен быть записан следующей формулой:

$$\Delta Q = \Delta U + \sigma \cdot \Delta s + p \cdot \Delta V + \Delta W^*, \quad (3)$$

где ΔW^* — максимально полезная работа;

ΔV — увеличение объема дисперсной системы.

В системе СГС поверхностное натяжение измеряется в эрг/см² или в дин/см, а в системе СИ — в Н/м. Поверхностное натяжение легко измеряется методом капиллярного подъема жидкости. В этом методе капилляр радиусом r погружают вертикально одним концом в исследуемую жидкость. Затем измеряют высоту поднятия жидкости в капилляре h и угол смачивания мениска жидкости в верхней части капилляра θ . Сверху вниз на жидкость столба жидкости в капилляре действует сила тяжести, равная $\pi r^2 h \rho g$, где $\pi r^2 h$ — объем жидкости в капилляре, масса которой должна уравновешиваться действующей снизу вверх силой, обусловленной поверхностным натяжением. Поверхностное натяжение рассчитывается по формуле:

$$\sigma = \frac{r h \rho g}{2 \cos \theta}, \quad (4)$$

где g — ускорение силы тяжести;

ρ — плотность жидкости.

Понятие поверхностного натяжения твердых материалов принципиально не отличается от поверхностного натяжения жидкостей. Однако надо иметь в виду, что в отличие от жидко-

сти, поверхность твердого тела энергетически неоднородна. Теоретически равновесное состояние твердого тела всегда является кристаллическим (аморфную форму твердых тел следует рассматривать как неравновесное или псевдоравновесное состояние системы). Каждый индивидуальный кристаллик имеет определенную геометрическую форму многогранника, которая характеризуется наличием плоских граней, ребер и вершин. Различные грани единичного кристалла имеют разное поверхностное натяжение, поскольку расстояние между атомами, составляющими грань, и, соответственно, силы межмолекулярного притяжения, различны. Кроме того, в поверхностном слое дисперсных частиц концентрируются различные дефекты кристаллической решетки (вакансии, дислокации, ионы и молекулы примесей), каждый из которых вносит свой вклад в поверхностную энергию. Поэтому ограничиваться представлением о том, что поверхностная энергия твердого тела и его поверхностное натяжение – это одно и то же, нельзя.

В табл. 1 приводятся значения поверхностного натяжения некоторых твердых и жидких веществ. На основании данных, представленных в ней, можно сформулировать ряд закономерностей.

1. Одни и те же вещества в небольшом интервале температур имеют существенно большее поверхностное натяжение в кристаллическом состоянии по сравнению с расплавленными образцами.
2. При одной и той же температуре величина σ различных веществ тем больше, чем прочнее межатомные и межмолекулярные связи. Например, поверхностное натяжение алмаза на порядок выше, чем у льда, а у воды оно в 4 раза больше, чем у гексана.
3. Металлы, как правило, имеют существенно большую прочность межатомных связей по сравнению с солями, водой и органическими соединениями.

Эти закономерности вытекают из самого понятия поверхностного натяжения. На границе жидкости с газовой фазой поверхностное натяжение можно представить как работу, расхо-

дуемую на разрыв столбика этой жидкости с поперечным сечением 0.5 мм^2 , так что при разрыве образуется новая поверхность площадью 1 мм^2 . Она равна работе переноса молекул в плоскости разрыва из объема тела на поверхность.

Таблица 3
**Поверхностное натяжение некоторых веществ
на границе с воздухом**

Вещество	Т. К	σ , мДж/м ²	Вещество	Т. К	σ , мДж/м ²
He (ж)	3	0,22	B ₂ O ₃ (ж)	1173	80
N ₂ (ж)	80	8,27	Al ₂ O ₃ (ж)	2353	700
NH ₃ (ж)	283	24,25	Al ₂ O ₃ (тв)	2123	905
C ₆ H ₁₄ (ж)	298	17,9	Кварц	298	740
C ₂ H ₅ OH (ж)	298	22,1	MgO (тв)	298	1000
CCl ₄ (ж)	298	25,0	Ag (ж)	1273	920
C ₆ H ₆ (ж)	298	28,2	Ag (тв)	1023	1140
CS ₂ (ж)	298	31,5	Cu (ж)	1393	1270
HCOOH (ж)	298	36,6	Cu (тв)	1373	1470
C ₆ H ₅ NH ₂ (ж)	298	43,2	Al (тв)	298	1909
Вода (ж)	298	72,0	Fe (тв)	298	3959
Лед (тв)	270	120	W (тв)	298	6814
Hg (ж)	298	473,5	Алмаз	298	11400

Таким образом, поверхностное натяжение связано с работой, расходуемой на разрыв межмолекулярных связей, и поскольку это так, постольку оно ими и обусловлено. Чем сильнее межмолекулярные связи, тем больше его поверхностное натяжение на границе с газовой фазой. Отсюда следует, что величина σ тем меньше, чем меньше дипольный момент молекул. Большим поверхностным натяжением обладают вещества, образующие водородные связи (вода, анилин). Из жидкостей наибольшей величиной σ обладает ртуть, что объясняется особенностями межатомных связей у металлов.

Термодинамический анализ поверхностных явлений, который мы не приводим, показывает, что поверхностное натяжение снижается с ростом температуры. При увеличении температуры до критической T_c величина поверхностного натяже-

ния становится равной нулю и граница между жидкой и твердой фазами исчезает. Для большинства неполярных жидкостей зависимость $\sigma_T = f(T)$ характеризуется линейной функцией следующего вида:

$$\sigma_T = \sigma_0 - a\Delta T, \quad (5)$$

где σ_T и σ_0 – поверхностные натяжения при температурах T и 298 К, соответственно, $\Delta T = T - 298$;

a – температурный коэффициент, величина которого является постоянной для данного химического состава жидкости. Для полярных веществ коэффициент « a » в большинстве случаев слабо зависит от температуры.

Поверхностное натяжение водных растворов обычно близко к величине, характерной для чистой воды, если в воде растворены обычные неорганические соли или кислоты, глюкоза и другие вещества, не накапливающиеся преимущественно в приповерхностном слое. Но если внести в водную фазу жирную кислоту или амин, то поверхностное натяжение резко падает. Химические соединения, интенсивно снижающие величину σ , называются **поверхностноактивными веществами** (сокращенно ПАВ). Их молекулы состоят из двух фрагментов. Один из них – полярная группа типа OH- , COOH- , NH_2- , $\text{SO}_3\text{H-}$, с достаточно высоким дипольным моментом и гидрофильными свойствами (т.е. активно притягивается к воде и растворима в ней). Другой фрагмент молекулы ПАВ – это углеводородная цепь длиной $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$, которая неполярна и, вследствие этого, гидрофобна (отталкивается водой и нерастворима в ней). Такое строение молекул называют дифильными. Оно приводит к тому, что ПАВ располагается вдоль границы водной фазы или на гранях кристаллического вещества в виде тонкой пленки, изолирующей их от внешней среды. При этом поверхностное натяжение воды снижается на 15–30% в зависимости от вида ПАВ и его концентрации. К числу наиболее активных ПАВ относятся мыла, жирные амины, жирные кислоты и денатурированные белки.

ПАВ активно влияют на свойства и поведение и других гетерогенных систем, распределяясь вдоль всех межфазных

границ. Они находят широкое применение как в промышленности, так и в быту. ПАВ являются важнейшей составной частью моющих средств, предохраняют металлы от коррозии, применяются в процессах обогащения руд методом флотации. Добавки ПАВ снижают твердость материала и, в связи с этим, находят широкое применение в процессах помола, дробления и бурения скважин, их вносят в состав эмульсий, используемых при работе станков по резке и обработке металлических заготовок, применяют в красильной промышленности, в производстве косметических средств и во многих других случаях.

Адсорбция, абсорбция, адгезия

Для дисперсных систем, обладающих высокой свободной поверхностной энергией, характерны процессы адсорбции, заключающиеся в накоплении посторонних молекул на поверхности раздела фаз и сопровождающиеся энергетическим изменением системы – выделением теплоты. Такие процессы протекают самопроизвольно и называются адсорбцией. Вещества, на поверхности которых происходит адсорбция, называются адсорбентами (сорбентами), адсорбируемое вещество называется адсорбатом (сорбатом или адсорбтивом).

Надо иметь в виду, что процесс накопления молекул на твердом сорбенте может быть либо чисто физическим процессом – это физическая адсорбция, называемая, обычно, просто адсорбцией, либо сопровождаться химической реакцией, протекающей на поверхности сорбента, между молекулами сорбента и сорбата – это так называемая хемосорбция. Принципиального различия между адсорбцией и хемосорбцией нет, в ряде случаев трудно провести границу между этими процессами. В обобщенном виде адсорбцию и хемосорбцию называют *сорбцией*. Слой сорбата рассматривают как самостоятельную фазу системы, а сам процесс сорбции – как фазовый переход.

Оба вида сорбции являются экзотермическими процессами, выделяемая при этом теплота сорбции ΔH_s определяется прочностью образующейся сорбционной связи. Выделение теплоты сорбции в окружающую среду приводит к снижению

поверхностной энергии кристалла на величину ΔH_s и, следовательно, к снижению внутренней энергии системы в целом. Таким образом, процессы сорбции обусловлены действием второго закона термодинамики.

Величина ΔH_s обычно рассчитывается в кДж/г сорбента. Она существенным образом зависит от того, на какой грани кристалла или на каком активном центре сорбируются вещества из газовой фазы. На участках с более высоким уровнем поверхностной энергии сорбция протекает интенсивнее и с образованием многослойного сорбционного покрытия. И хотя в научной литературе очень часто используется модель сорбционного слоя на твердой поверхности в виде мономолекулярной пленки, такой подход при рассмотрении механизма сорбции нельзя признать корректным. Более правильно следует представлять сорбционную фазу в виде пленки переменной толщины с холмистой поверхностью, с нерегулярно расположенными холмиками и впадинами между ними. Активными центрами сорбции являются вершины и ребра кристаллов, а также различные дефекты поверхности кристаллической структуры. После того, как такие участки насыщаются сорбатом, начинается сорбция на поверхности ровных участков граней (террасах), при этом количество выделяемой энергии значительно меньше.

Адсорбция – процесс, всегда сопровождающийся экзотермическим тепловым эффектом в соответствии с требованиями II закона термодинамики. Различают интегральную теплоту адсорбции Q в кДж/кг адсорбента и дифференциальную теплоту адсорбции q в кДж/моль адсорбата. Теплота физической адсорбции близка к теплоте фазовых переходов и составляет 1–20 кДж/моль. В случае хемосорбции необходима затрата определенной энергии извне для компенсации энергии активации поверхностной реакции, которая может составлять сотни килоджоулей на 1 моль. Однако, необходимо иметь в виду, что в результате поверхностной реакции образуются химические связи между сорбатом и сорбентом. В этом случае суммарный тепловой эффект должен определяться энтальпийным фактором ΔH , исходя из условия: $\Delta U = \Delta H - T\Delta S < 0$. Поскольку хемосорбция – это химический процесс, требующий значительной

энергии активации, постольку увеличение температуры в процессе хемосорбции способствует его протеканию.

Лэнгмюр создал и обосновал теорию мономолекулярной адсорбции газов на твердом адсорбенте, предположив, что активные центры равномерно распределены по поверхности сорбента и сорбция локализована.

Уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции имеет вид:

$$a = a_{\infty} \frac{kp}{1 + kp}, \quad (6)$$

где a – адсорбция в моль/м²;

a_{∞} – предельная адсорбция (ёмкость монослоя) в моль/м²;

k – константа адсорбционного равновесия (безразмерная величина);

p – равновесное давление сорбата в объёме фазы, граничащей с сорбентом.

При $p \rightarrow 0$ $a = a_{\infty} \cdot k \cdot p$; при $p \gg 0$ наступает насыщение адсорбционного слоя и $a = a_{\infty}$. Уравнение (6) хорошо выражает адсорбцию на твердых поверхностях при небольших давлениях газа в окружающем пространстве, а также адсорбцию поверхностно-активных молекул из растворов при небольших концентрациях (в этом случае вместо давления p пользуются величиной концентрации c). По величине a_{∞} может быть определена важная характеристика твердого адсорбента – удельная поверхность $s_{уд}$. Если известна s_0 – площадь, занимаемая одной молекулой газа или поверхностно-активного вещества в насыщенном монослое, то:

$$s_{уд} = a_{\infty} s_0 \cdot N_A, \quad (7)$$

где N_A – константа Авогадро.

Процессы адсорбции паров вещества на твердых адсорбентах не всегда согласуются с изотермой Лэнгмюра. В зависимости от внешних условий, природы адсорбента и адсорбата адсорбция может протекать с образованием на поверхности полимолекулярного адсорбционного слоя; изотерма тогда будет иметь более сложный вид. Брунауэром, Эмметом и Теллером (1935–1940) была создана теория полимолекулярной адсорбции паров на твердых, гладких и пористых адсорбентах (теория БЭТ). Согласно этой теории, на активных точках поверхности адсор-

бента при определённых условиях могут образовываться конденсированные полимолекулярные слои. Количество адсорбированного вещества a рассчитывается по уравнению:

$$a = a_{\infty} \frac{k(p/p_s)}{(1-p/p_s)[1+p/p_s(k-1)]}, \quad (8)$$

где a_{∞} — предельная мономолекулярная абсорбция на твёрдом адсорбенте;

k — константа уравнения;

p — равновесное давление пара в окружающем пространстве при заданных условиях;

p_s — давление насыщенного пара при данной температуре.

При значениях $p \ll p_s$ процесс адсорбции пара в соответствии с моделью БЭТ протекает как мономолекулярный и выражается уравнением:

$$a = a_{\infty} \frac{k(p/p_s)}{1+k(p/p_s)}. \quad (9)$$

В современных научных лабораториях широко применяется метод БЭТ для определения удельной активной поверхности адсорбента по низкотемпературной адсорбции простых веществ (азот, аргон, криптон). Предельная адсорбция a_{∞} вычисляется графически по линейной формуле уравнения БЭТ:

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_{\infty}k} + \frac{k-1}{a_{\infty}k}(p/p_s). \quad (10)$$

Зная a_{∞} и приняв s_0 для молекулы азота при низких температурах равным $16,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, можно вычислить s_{yd} по уравнению (7).

При адсорбции твердыми сорбентами веществ из жидких растворов следует различать молекулярную адсорбцию, когда сорбент привлекает на свою поверхность молекулы компонентов жидкой фазы, и ионную адсорбцию из растворов электролитов. Молекулярная адсорбция зависит от природы сорбента в той среде, в которой растворены молекулы адсорбата.

Для расчета молекулярной адсорбции из жидкой фазы на твердом сорбенте часто используют эмпирическое уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха:

$$a = k \cdot c^{1/n}, \quad (11)$$

где c — концентрация адсорбата в растворе;

k и $1/n$ — эмпирические коэффициенты, которые легко определяются из уравнения (11) после его логарифмирования и построения графика в координатах:

$$\{\lg a / \lg c\}.$$

В гомологическом ряду молекулярная адсорбция органических веществ (кислот, спиртов) возрастает по мере роста длины углеводородной цепи адсорбата. Адсорбция при переходе от одного гомолога к следующему возрастает в среднем в 1.5 раза. Эта закономерность носит название правила Траубе-Дюкло для адсорбции на твердых гладких адсорбентах. На молекулярную адсорбцию влияют пористость сорбента и размер его пор. На мелкопористых сорбентах наблюдается "обращение" правила Траубе-Дюкло: с повышением числа атомов и углеводородной среды адсорбируемость гомолога не повышается, а понижается. Это явление должно быть объяснено тем, что при удлинении радикала молекулы соединения труднее проникают в поры адсорбента.

Явление адсорбции из жидкой фазы описывается также фундаментальным уравнением изотермы адсорбции Гиббса, выведенным теоретическим путем. В этом случае величина адсорбции вещества (в моль/м^2) на поверхности раздела фаз обозначается символом Γ и зависит от равновесной концентрации вещества в растворе (c). Уравнение Гиббса выражает распределение адсорбированного вещества между фазой и поверхностью раздела фаз:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}. \quad (12)$$

Величина $\left(-\frac{d\sigma}{dc}\right) = G_{\text{ПА}}$ называется поверхностной активностью. Мерой поверхностной активности принято считать $\left(-\frac{d\sigma}{dc}\right) = G_{\text{ПА}}$ при условии: $c \rightarrow 0$.

Если вещество, адсорбируясь, понижает поверхностное натяжение данной границы раздела фаз, то оно поверхностно активно; поверхностная активность $G_{\text{ПА}} > 0$ и адсорбция $\Gamma > 0$, т.е. происходит накопление молекул этого вещества на данной по-

верхности раздела. Именно такие вещества называются поверхностно-активными (ПАВ). На границе раздела фаз: вода-воздух (пар) или вода-масло поверхностно активными являются органические кислоты, жирные спирты, нитро- и сульфосодержащие углеводороды, жирные амины, белки, мыла и моющие средства.

Если вещество при введении его в раствор повышает поверхностное натяжение данной поверхности раздела фаз, то оно поверхностно инактивно; поверхностная активность $G_{ПА} < 0$ и адсорбция $\Gamma < 0$. На границе раздела вода-воздух (пар) или вода-масло поверхностно-неактивными веществами будут минеральные соли, кислоты, основания.

Зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации поверхностно-активного вещества выражается эмпирическим уравнением Шишковского:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = A \ln(1+kc), \quad (13)$$

где σ_0 и σ — поверхностное натяжение чистого растворителя и раствора, соответственно, на границе с воздухом (паром растворителя);

A — константа, мало изменяющаяся для разных веществ;

k — индивидуальная константа, характеризующая поверхностную активность вещества;

c — концентрация вещества в растворе.

Уравнение адсорбции Гиббса, выведенное на основе термодинамических представлений, и закон мономолекулярной адсорбции, открытый Лэнгмюром, в своей сущности тождественны. Они выражают распределение поверхностно-активного вещества между объемом одной из фаз и межфазной поверхностью. Указанное обстоятельство легко подтвердить тем, что, пользуясь уравнением Шишковского, можно перейти от уравнения Гиббса к уравнению Лэнгмюра.

Строение поверхностного адсорбционного молекулярного слоя было изучено Лэнгмюром и Гаркинсом. Они показали, что молекулы поверхностно-активных веществ асимметричны и содержат в своем составе хорошо гидратирующуюся полярную группу ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$) и неполярную (негидратирующуюся) — углеводородные радикалы. Такие ди-

фильные (т.е. склонные одновременно к взаимодействию с водой и с неполярными средами) молекулы, попадая на поверхность раздела фаз, ориентируются там определенным образом: полярная гидрофильная группа ориентирована в направлении воды и взаимодействует с ней, а гидрофобная — в сторону неполярной среды. Поверхностная активность таких молекул зависит от длины углеводородного радикала. По правилу Траубе-Дюкло в гомологическом ряду жирных кислот или спиртов поверхностная активность соединений растет, увеличиваясь в 3,2 раза с каждой новой группой $-\text{CH}_2$. Правило Траубе-Дюкло соблюдается только для водных растворов поверхностно-активных веществ. Для неводных растворов этих же веществ наблюдается "обращение" правила. При достаточно большой концентрации поверхностно-активного вещества в растворе на поверхности раздела формируется насыщенный мономолекулярный слой ПАВ, в котором молекулы ориентируются перпендикулярно поверхности.

Многие нерастворимые и малорастворимые дифильные соединения при нанесении на поверхность воды самопроизвольно растекаются по ней, образуя чрезвычайно растянутые пленки, в которых поверхностно-активные молекулы ведут себя подобно молекулам двухмерного газа (такого газа, у которого молекулы перемещаются в двух направлениях). В зависимости от природы вещества поверхностные пленки могут быть газообразными или конденсированными (жидкими и твердыми). Газообразные пленки образуют низкомолекулярные кислоты, спирты и амины. Конденсированные пленки характерны для компонентов с длинной углеводородной цепью (число атомов углерода в цепи >20). Ряд веществ, например, мыла, белки формируют гелеобразные поверхностные пленки большой прочности.

К пленкам можно применить уравнения состояния, аналогичные уравнениям состояния газа. При очень малых концентрациях, когда концентрация ПАВ с приближается к Δc , уравнение Гиббса переходит в уравнение: $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = RT \cdot \Gamma = \pi_s$. Разность $\Delta\sigma$ аналогична величине давления в поверхностном

слое π_s , а $\Gamma = 1/s_m$, где s_m — площадь, занимаемая одним молекул адсорбированного вещества в поверхностном слое. В результате из уравнения Гиббса получаем уравнение: $\pi_s s_m = RT$, которое является двухмерным аналогом уравнения состояния идеальных газов. Таким образом, можно считать, что при малых концентрациях молекулы адсорбированного вещества находятся в поверхностном слое в состоянии, близком к идеальному газу.

К процессам адсорбции близки явления смачивания, которые характеризуют интенсивность взаимодействия между молекулами различных веществ. Смачивание — это физико-химическое явление самопроизвольного увеличения площади контакта жидкости с поверхностью твердого тела. Степень смачивания поверхности жидкостью определяется косинусом краевого угла смачивания (θ). Если косинус краевого угла больше нуля ($\theta < 90^\circ$), то жидкость смачивает твердую поверхность. Твердые поверхности, которые смачиваются водой, называются гидрофильными, поверхности, не смачивающиеся водой — гидрофобными. Природу твердой поверхности можно изменить, превратив ее из гидрофильной в гидрофобную (процесс гидрофобизации), и, наоборот, гидрофобную поверхность сделать гидрофильной (процесс гидрофилизации). Изменение способности смачиваться жидкостью достигается адсорбционной модификацией поверхности. В качестве гидрофобизирующих веществ используют мыла тяжелых металлов, кремнийорганические соединения; гидрофилизующих — мыла натрия и калия, сапонин.

Полярные адсорбенты — глины, силикагель, алюмогель, цеолиты — хорошо смачиваются водой. Они лучше адсорбируют ПАВ из углеводородных сред, потому что взаимодействие между полярным адсорбентом и углеводородной средой незначительно. Понятно, что неполярные адсорбенты (например, активированный уголь, тальк и др.) лучше адсорбируют гидрофобные вещества из водных растворов.

Рассмотрим теперь процессы ионной адсорбции. Особенностью ионной адсорбции является ее селективность. Избирательная адсорбция одного из ионов зависит не только от его

природы, но и от свойств адсорбента. Адсорбенты могут иметь на своей поверхности полярные группы (основные или кислые). При адсорбции из растворов электролитов возможна обменная адсорбция между адсорбентом и раствором. Адсорбенты, характеризующиеся основными свойствами (феррогель, алюмогель), отдают в раствор гидроксидную группу $-OH$ и ее место занимает анион из раствора. Адсорбенты с кислотными свойствами (силикагель, природные глины, кремниевые кислоты) способны к обмену катионов. Существуют также амфотерные сорбенты (белки, алюмосиликаты), сорбционная способность которых зависит от кислотности среды. Процессы ионной сорбции (ионного обмена) широко используются в химии и химической технологии для очистки воды и других растворов от нежелательных примесей.

Абсорбция

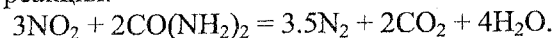
Абсорбция — это процесс поглощения вредных примесей из окружающей среды: жидкой или газообразной. В отличие от адсорбции, когда поглощаемое вещество остается в поверхностном слое адсорбента, при абсорбции поглощение примесей происходит путем их растворения во всем объеме абсорбента.

В качестве абсорбентов в большинстве случаев используются жидкости, состав и свойства которых специально подбираются в зависимости от состава и концентрации поглощаемых примесей. Но иногда используются и твердые абсорбенты, в этом случае образуются твердые растворы примесей в абсорбенте. Твердые абсорбенты применяются в тех случаях, когда разделение жидких фаз абсорбента и абсорбата затруднительно или невозможно. Твердые абсорбенты, так же как и адсорбенты, должны обладать высокой пористостью, механической прочностью частиц и химической устойчивостью в условиях процесса поглощения.

Абсорбционная активность не является специфическим свойством абсорбента, но она зависит от его химических и физических свойств. С учетом характера сил взаимодействия ме-

жду абсорбентом и абсорбатом процессы абсорбции можно разделить на две группы.

Химическая абсорбция, когда на поверхности абсорбента протекает химическая реакция с образованием безвредных продуктов. Например, окислы азота в отходящих газах поглощаются водным раствором карбамида, а затем в объеме жидкой фазы протекает реакция:



Образующиеся безвредные газы могут быть выброшены в атмосферу.

Физико-химическая абсорбция, когда вредные примеси под действием ван-дер-ваальсовых сил растворяются в жидкой или твердой структуре абсорбента.

Процесс абсорбции протекает в две стадии. На первой стадии происходит адсорбция примеси на поверхности абсорбента, на второй – растворение и диффузия примесей вглубь его структуры. Лимитирующей скоростью процесса в целом является вторая стадия. Чтобы ее ускорить необходимо реализовать два условия.

Во-первых, объем абсорбента должен интенсивно перемешиваться. Этого можно добиться как принудительным перемешиванием с применением мешалок и других перемешивающих устройств, так и барботажем газового потока через слой жидкого абсорбента. Перемешивание можно осуществлять также в противотоке абсорбента и очищаемой фазы (жидкой или газовой) в условиях турбулентного движения.

Во-вторых, абсорбент должен быть максимально диспергирован с тем, чтобы его поверхность многократно превалировала над толщиной слоя жидкой фазы. Это обычно достигается в условиях протекания абсорбции в колоннах как тарельчатых, так и с насадкой различного типа.

Абсорбция является важнейшей стадией практически любого химико-технологического процесса, в том числе и сжигания природного органического топлива. На современных предприятиях удельные затраты на абсорбцию достигают десятков процентов от их общей величины. В связи с этим, физико-химические исследования в области абсорбции современных химико-технологических систем являются весьма актуальными.

Адгезия

Адгезия – это прилипание твердых частиц пыли и порошков или капелек жидкостей к поверхности твердых тел. Прилипающее вещество называется *адгезивом*, а вещество, на поверхности которого конденсируется адгезив, – *подложкой*. В технике часто используются процессы насаивания пленок, химический состав которых соответствует составу подложки. Такая разновидность адгезии называется *когезией*.

Силы связи между адгезивом и поверхностью кристаллических тел имеют чисто физическую природу: это или электростатическое притяжение поверхностных зарядов, или капиллярные силы сцепления. Прочность связей электростатической природы может быть очень велика: достаточно вспомнить, как трудно оторвать сосульку от крыши или отчистить пригоревшую кастрюлю.

В некоторых случаях адгезия сопровождается химической реакцией между адгезивом и подложкой с частичной заменой более слабых адгезионных сил сцепления на более прочные химические связи, однако это уже вторичный процесс, который начинается после того, как на поверхности подложки образовалась пленка адгезива.

Различают два типа адгезии. Первый тип – прямой контакт между твердыми поверхностями кристалла и прилипающей частицы. Поскольку эти поверхности имеют шероховатость, постольку сцепление осуществляется лишь в отдельных точках. В этом случае суммарная площадь контакта прилипшей частицы и грани кристалла мала и прочность возникающей связи невелика. Однако, после образования такого сцепления начинается растекание адгезива по поверхности граней кристаллов, в результате которого суммарная площадь единичных касаний существенно увеличивается. В некоторых случаях *точечные* контакты постепенно преобразуются в прочные *фазовые* (кристаллические “мостики”).

Растекание прилипших частиц обусловлено термодинамической необходимостью уменьшения удельной поверхности и, соответственно, внутренней энергии системы подложка-

адгезив. Однако для его осуществления необходима достаточно высокая подвижность поверхностных слоев частиц (*текучесть* материала). В физике твердого тела сформулировано следующее условие начала текучести: температура вещества должна быть: $T \approx 0.6 T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура его плавления по шкале Кельвина. Если вещества, образующие рассматриваемую систему, в той или иной степени растворимы друг в друге, т.е. образуют в приповерхностном слое твердый раствор, то вблизи точки касания формируется эвтектическая смесь, температура плавления которой должна быть существенно ниже. Нередки случаи, когда понижение $\Delta T_{пл}$ составляет 100–200 К. Это существенно облегчает образование фазовых контактов.

Точки первичного сцепления – это активные центры поверхности, связанные, в основном, с дефектами кристаллической структуры. В этом адгезия похожа на адсорбцию. Дефектность поверхностной структуры и ее поляризация под действием некомпенсированных поверхностных электростатических зарядов зависит, во-первых, от энергии и строения кристаллической решетки, концентрации и вида содержащихся в кристалле примесей и условий образования кристалла. Поэтому различные кристаллические вещества обладают разной адгезионной активностью. Особенно высокой адгезией обладают металлы вследствие их высокой поляризуемости. Среди них более активны сталь и многие сплавы, менее активен алюминий, что, связано с образованием на его поверхности слабо поляризуемой пленки оксида алюминия. Крайне малой адгезионной активностью характеризуются полимерные материалы, насыщенные углеводороды, некоторые природные минералы (например, тальк).

Второй тип адгезии – прилипание через жидкую пленку. Он характерен для тех случаев, когда сила адгезионного сцепления недостаточна для удержания прилипающей частицы на поверхности кристалла. Однако, если в приповерхностном слое имеется пленка адсорбированной воды или какой-либо другой жидкости, смачивающей как поверхность подложки, так и саму пылинку, то в точке их касания образуются вогнутые мениски и силы капиллярного сцепления удерживают частицу до тех

пор, пока адгезионные контакты не преобразуются в фазовые. В технологических процессах иногда используют специальные жидкие составы (клеи), обеспечивающие более прочные адгезионные связи.

В отличие от сорбции адгезия и когезия являются необратимыми процессами. Их необратимость связана с особенностями механизма образования пленки адгезива, которое сопровождается необратимым изменением кристаллической структуры подложки, неоднородностью ее поверхностной энергии и распределения электрических зарядов на гранях кристаллов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОГО ЗАДАНИЯ

1. Что такое дисперсность материалов? Как количественно характеризуется степень дисперсности? Что такое дифференциальная и интегральная функции распределения частиц по размерам?
2. Сформулируйте понятия: дисперсная фаза, дисперсионная среда и дисперсная система. Изложите классификацию дисперсных систем по величине средних размеров дисперсных частиц. Что такое коллоидная система?
3. Изложите классификацию дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсных фаз и дисперсионных частиц.
4. Что понимается под термином удельная поверхность порошковидных материалов? Как она определяется экспериментально и в каких единицах она выражается?
5. Приведите объяснение понятий лиофильная и лиофобная дисперсные системы. Чем обусловлено различие в их свойствах?
6. Что понимается под терминами поверхностная энергия и поверхностное натяжение? Как связаны между собой поверхностная энергия и работа диспергирования материалов при дроблении и помоле? Чем отличаются друг от друга поверхностные энергии газов, жидкостей и твердых тел?
7. Напишите уравнение I закона термодинамики для коллоидных систем.

8. Чем обусловлены различия в поверхностном натяжении жидких, твердых и металлических систем?
9. Что понимается под терминами адсорбция, хемосорбция и сорбция?
10. Как зависит величина сорбции от температуры?
11. Напишите эмпирическое уравнение изотермы адсорбции по Фрейндлиху. Как определить его константы исходя из экспериментальных данных?
12. Напишите уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра. Как определить a_m и k графическим способом?
13. Приведите уравнение изотермы адсорбции Гиббса. Для каких гетерогенных систем оно применяется? Какая связь существует между уравнениями Гиббса и Лэнгмюра?
14. Что называется поверхностной активностью, поверхностно-активным веществом? Какими свойствами обладают поверхностно-активные вещества (ПАВ)? Какое строение имеют их молекулы? Приведите примеры ПАВ.
15. Что называют обменной адсорбцией ионов? Какие вещества называют ионообменниками, каковы их разновидности? Применение ионного обмена в технике. Ионообменные мембраны.
16. Каковы особенности адсорбции ионов твердыми адсорбентами из растворов электролитов? Сформулируйте правило Пескова-Фаянса.
17. Охарактеризуйте понятия дифференциальная и интегральная теплота адсорбции газов твердыми адсорбентами. Как они зависят от количества адсорбированного газа?
18. Что такое процесс абсорбции и чем он отличается от адсорбции газов и паров? Типы абсорбционных процессов.
19. Что такое процессы адгезии и когезии и чем они отличаются друг от друга и от процесса адсорбции? Что называется адгезивом и подложкой?
20. Что такое процессы поверхностной диффузии и растекания по поверхности твердого тела? Их термодинамическое обоснование.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Коллоидным системам свойственны явления, называемые электрокинетическими, – это электрофорез, электроосмос, потенциал течения и потенциал осаждения, сущность которых заключается в движении дисперсной фазы и дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля. При изучении материала данного раздела необходимо учитывать, что электрокинетические свойства дисперсных систем являются специфичными только для коллоидных структур. Необходимо понять, что является причиной появления этих свойств, и разобратся в структуре коллоидных частиц и мицелл. При подготовке обратите внимание на современную теорию строения ДЭС, а также на теоретический смысл таких понятий, как электрохимический потенциал поверхности ϕ_0 и потенциал адсорбционного слоя (электрокинетический потенциал или потенциал Штерна).

Двойной электрический слой. Строение мицелл

Электрокинетические явления объясняются наличием двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности коллоидной частицы, нерастворимой в дисперсионной среде. Дисперсные частицы различных материалов, находясь в ионогенных полярных средах (вода, спирты, водно-органические растворы), приобретают поверхностный заряд вследствие селективной адсорбции ионов электролита, присутствующего в дисперсионной среде. Причинами возникновения поверхностного заряда могут быть также образование поверхностных ионогенных соединений и ориентация адсорбированных молекул ПАВ на границе раздела. В углеводородных средах дисперсные частицы также часто приобретают заряд вследствие ориентации полярных молекул воды (диполей) на границе: частица – углеводородная среда.

В курсе физической химии в разделе «электрохимия» рассматривался двойной электрический слой, возникающий на ме-

таллическом электроде, помещенном в раствор электролита. Исследования электрокинетических явлений дисперсных систем привели к выводу, что ДЭС образуется не только на поверхности металла, но и нерастворимых дисперсных частиц. В результате избирательной адсорбции ионов одного электрического знака их зарядов на поверхности частиц, они отталкиваются друг от друга. Это определяет устойчивость коллоидных растворов веществ, нерастворимых в дисперсионной среде. Коллоидная частица, вместе с расположенным на ее поверхности двойным электрическим слоем, называется *мицеллой*. Основную часть мицеллы составляет мельчайшие поликристаллики нерастворимого в дисперсионной среде вещества. Их называют иногда агрегатами или агломератами.

Двойной электрический слой на границе: коллоидная частица — дисперсионная среда состоит из трех слоев. Первый слой состоит из ионов, адсорбированных на поверхности агломерата и внедренных непосредственно в его кристаллическую решетку твердой частицы. Катионы и анионы адсорбируются на поверхности коллоидной частицы с разной степенью интенсивности. Адсорбция ионов на поверхности кристаллического твердого тела подчиняется правилу Пескова-Фаянса, в соответствии с которым из раствора преимущественно сорбируются те ионы, которые аналогичны ионам, входящим в состав кристаллической структуры нерастворимого ядра мицеллы. Эти ионы прочно связаны с поверхностью частицы адсорбционными связями. Как правило, на поверхности коллоидной частицы адсорбируются либо катионы, либо анионы в зависимости от химического состава дисперсной фазы. Суммарный электрический заряд адсорбированных ионов определяет электрохимический потенциал поверхностного слоя коллоидной частицы ϕ_0 . Ионы первого слоя ДЭС называются **потенциалопределяющими**. Кристаллический агломерат вместе с потенциалопределяющими ионами называется ядром мицеллы. В непосредственной близости от него, но уже в дисперсионной среде, сосредотачиваются ионы противоположного электрического знака, которые прочно удерживаются на границе фаз дисперсной частицы и

дисперсионной среды кулоновскими силами. Эти ионы называются **противоионами**. Образуется ДЭС, структура которого аналогична модели плоского электрического конденсатора, предложенного Гельмгольцем для электрохимических электродов.

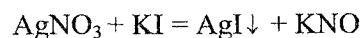
Ядро в совокупности со слоем противоионов составляет коллоидную частицу. Как правило, количество противоионов меньше по сравнению с количеством потенциалопределяющих ионов, поэтому коллоидные частицы всегда имеют электрический заряд, соответствующий знаку заряда потенциалопределяющих ионов. Общий заряд коллоидной частицы определяет ее электрокинетический потенциал (ξ -потенциал = дзета-потенциал).

Ширина ДЭС существенно зависит от внешних условий. С повышением температуры ширина ДЭС увеличивается, поскольку увеличивается кинетическая энергия частиц в диффузионном слое и, следовательно, — скорость их диффузии и расстояние между ними. Наоборот, с повышением концентрации электролитов она уменьшается, поскольку расстояние между частицами уменьшается и соответственно увеличивается их межмолекулярное притяжение. Ширина ДЭС оказывает большое влияние на величину ξ -потенциала. В отличие от ϕ_0 -потенциала, который практически не изменяется от введения посторонних электролитов в дисперсионную среду, ξ -потенциал чрезвычайно чувствителен даже к небольшим количествам электролита.

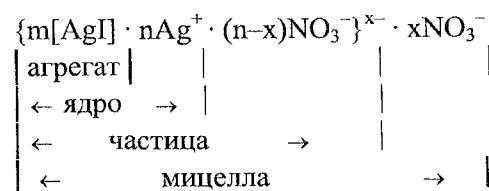
Измерив экспериментально скорость электрофореза или электроосмоса, можно рассчитать потенциал на границе скопления между движущейся коллоидной частицей и окружающей средой. Этот потенциал называется электрокинетическим дзета-потенциалом. Он всегда меньше величины электрохимического потенциала ϕ_0 , возникающего на границе твердая частица — дисперсионная среда. Его образование обусловлено внедрением в кристаллическую структуру поверхности ядра мицеллы ионов определенного знака (катионов или анионов) из раствора электролита в дисперсионной среде. Адсорбционный слой ионов в жидкой фазе, ближайший к твердой поверхности,

настолько прочно с ней связан, что при наложении внешнего электрического поля передвигается вместе с ядром. Остальные противоионы образуют диффузный слой мицеллы, они более или менее свободно диффундируют в дисперсионной среде вблизи ядра мицеллы. ξ -потенциал, рассчитанный по скорости электрофореза (электроосмоса) по уравнению Смолуховского (14), приблизительно соответствует границе адсорбционного и диффузного слоев.

Строение мицеллы удобно представлять в виде формулы. В качестве примера рассмотрим строение мицеллы гидрозоля иодида серебра, полученного в результате реакции:

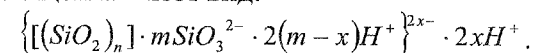


при условии, что нитрат серебра взят в избытке. При образовании нерастворимых в воде кристаллов AgI на их поверхности по правилу Пескова-Фаянса адсорбируются ионы Ag^+ , которые являются в данном случае потенциалопределяющими. Формула гидрозоля иодида серебра записывается следующим образом. В представленной ниже формуле m — число молекул AgI , входящих в состав агломерата, n — число потенциалопределяющих ионов Ag^+ . Как правило, $m \gg n$. Общее число противоионов тоже равно n , но часть из них находится вблизи ядра, а другая часть x составляет диффузный слой. В целом мицелла всегда нейтральна.



При введении электролита в коллоидную систему могут наблюдаться два явления: во-первых, это ионообменная адсорбция в двойном слое и, во-вторых, изменение ширины двойного слоя как следствие изменения ионной силы раствора.

Иногда заряд поверхности частиц возникает не вследствие адсорбции ионов из растворов, а как результат химического взаимодействия дисперсной фазы с окружающей средой. Примером может служить золь SiO_2 . Поверхность частиц SiO_2 , взаимодействуя с водой, образует нестойкую кислоту H_2SiO_3 , в результате диссоциации которой в среде присутствуют ионы H^+ , SiO_3^{2-} . Мицелла имеет вид:



Электрофорез (катафорез) и электроосмос

Многочисленные исследования поведения гидрозолей в постоянном электрическом поле показали, что коллоидные частицы перемещаются с постоянной скоростью к одному из электродов. Явление переноса частиц дисперсной фазы к одному из электродов получило название *электрофореза*. Впервые в 1809 году это явление обнаружил профессор Московского университета Рейс для частичек суспензии глины. Рейс наблюдал также движение дисперсионной среды под влиянием внешнего электрического поля. В его опытах дисперсная фаза (кварцевый песок) помещалась в нижнюю часть U-образной трубки, заполненной водой. При пропускании через систему постоянного электрического поля в одном колене вода поднималась до определенного уровня, а в другом колене уровень соответственно снижался. Движение жидкой дисперсионной среды в электрическом поле получило название *электроосмоса*. Оба эти явления относятся к электрокинетическим явлениям.

Практическое значение электрокинетических явлений велико: обычно по значению и характеру изменения ζ -потенциала поверхности частиц золь, эмульсий, порошков, пористых тел можно судить о строении ДЭС этих систем и о влиянии на него различных факторов. В настоящее время в практике распространен метод электрофоретического нанесения покрытий (металлических, полимерных, керамических) на поверхности про-

водников и диэлектриков. Электроосмос используют для осушки порошков, пористых тел и грунтов от излишней влаги.

Механизм протекания этих явлений достаточно простой. В случае электроосмоса диффузионная часть ДЭС характеризуется наличием одинаково заряженных ионов, которые диффундируют в направлении силовых линий электрического поля. В случае электрофореза направленной диффузии подвергаются заряженные частицы мицелл. Оба эти явления существенно зависят от знака и величины ζ -потенциала. Если приложенная электродвижущая сила равна E , сечение диффузионного потока равно q , расстояние между электродами равно l , диэлектрическая постоянная дисперсионной среды равна ε и ее вязкость η , то для скорости течения дисперсионной среды и дисперсной фазы и теория дает формулу:

$$u = \frac{q \varepsilon \zeta E}{4\pi\eta l} \quad (14)$$

Поскольку все величины, входящие в формулу (14) кроме ζ , легко определяются экспериментально, постольку по этой формуле легко определить количественную величину дзета-потенциала.

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОГО ЗАДАНИЯ

1. Каков механизм ионной адсорбции при образовании коллоидных частиц? Сформулируйте правило Пескова-Фаянса.
2. Как образуется двойной ионный слой и каково его строение? Что такое адсорбционный слой, диффузный слой?
3. Что такое смачиваемость поверхности дисперсных частиц? Какое свойство дисперсной фазы характеризует смачиваемость? Как смачиваемость поверхности водой влияет на величину ζ -потенциала?
4. Как влияет ширина гидратной оболочки вокруг адсорбированных ионов на величину ζ -потенциала?
5. Чем отличаются стандартный электрохимический ϕ_0 -потенциал поверхности и электрокинетический ζ -потенциал? Как они зависят от концентрации электролитов в дисперсионной среде?

6. Какие явления называются электрокинетическими? Перечислите их, пояснив сущность протекающих процессов.
7. В чем заключается явление электрофореза? Как по скорости электрофореза определить электрокинетический потенциал?
8. Поясните механизм электрофореза дисперсных систем. Какое промышленное применение находит электрофорез?
9. Как влияют вязкость и температура на скорость движения дисперсных частиц в электрическом поле?
10. В чем состоит явление электроосмоса? Как по объемной скорости электроосмоса определить ζ -потенциал? Что такое поверхностная проводимость?
11. Как влияет добавление электролитов на ширину двойного электрического слоя частицы? Что такое перезарядка поверхности? Поясните на графике.
12. Как зависит величина ζ -потенциала от температуры дисперсной системы?
13. Чем объясняется высокая чувствительность ζ -потенциала от величины pH раствора?
14. Как влияет присутствие ПАВ на величину ζ -потенциала?
15. Что такое потенциал течения? Как зависит его величина от скорости течения потока дисперсионной среды?
16. Как зависит величина потенциала течения от размеров частиц дисперсной фазы?
17. Что такое потенциал седиментации дисперсной фазы? Как влияют концентрация частиц, их размеры и температура дисперсионной среды на величину потенциала седиментации?
18. Можно ли, используя величину потенциала седиментации, рассчитать ζ -потенциал?
19. Как построен ионный слой на поверхности частицы? Какие ионы называют потенциалопределяющими и какие — противоионами?
20. Как зависит толщина двойного слоя частицы от концентрации электролита в растворе? Какое состояние дисперсной системы называют изоэлектрическим?

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Устойчивость и коагуляция золей

Студенты должны иметь ясное представление о важности использования методов получения и разрушения коллоидных систем в химико-технологической практике. С одной стороны, многие промышленные продукты по своим товароведным требованиям должны иметь развитую удельную поверхность (катализаторы, сорбенты, некоторые виды строительных материалов, различные утеплители, герметики, некоторые фармацевтические препараты, пищевые продукты и др.). В химико-технологической практике нередко встречаются гетерогенные реакции, которые протекают достаточно быстро и с большим выходом готового продукта при условии, что твердый реагент находится в тонко раздробленном состоянии. Требованию развитой удельной поверхности должны также удовлетворять различные красители и клеящие препараты, которые, в связи с этим, должны обладать коллоидными свойствами.

С другой стороны, образование примесей в химических продуктах, имеющих коллоидную структуру, во многих случаях нарушает технологический режим производства. К таким случаям относятся: образование гарнисажа на поверхности трубопроводов и промышленных аппаратов, затруднения очистки продуктов от этих примесей, в частности при очистке сточных вод до уровня требований ПДК, явления пенообразования в химических реакторах, медленное осветление тонко дисперсных суспензий и эмульсий в прудах-отстойниках и многое другое.

Следует иметь в виду, что получение и разрушение коллоидных структур в большой степени зависит от их физических свойств. Получение устойчивых коллоидных растворов (золей) требует применения одних способов, образование твердых пористых материалов – других, получение тонко дисперсных порошков – третьих и т. д.

Таким образом, при изучении методов получения и разрушения коллоидных структур надо различать, с какими типами структур мы имеем дело. С этой точки зрения, коллоидные структуры следует разделить по следующим классам.

- Свободнодисперсные лиофобные структуры.
- Свободнодисперсные лиофильные структуры.
- Связнодисперсные капиллярно-пористые вещества.
- Туманообразные и пенообразные вещества.

В каждом из этих случаев способы образования и разрушения коллоидных систем различны и имеют свою специфику.

Существуют два пути получения лиофобных коллоидных систем:

метод конденсации – агрегация молекул или ионов в более крупные частицы коллоидных размеров;

метод диспергирования – помол крупных агломератов на ультрамелкие частицы с использованием коллоидных мельниц.

В основе метода конденсации лежит процесс образования новой фазы коллоидной степени дисперсности в гомогенной среде. Различают химическую и физическую конденсации. При химической конденсации новая фаза появляется в результате химической реакции, идущей с образованием нерастворимого в данной среде вещества. Для этих целей можно использовать различные реакции: обмена, гидролиза, окислительно-восстановительные.

Физическая конденсация протекает в условиях определенного пересыщения раствора (или пара) при изменении концентрации растворенного вещества, например, при испарении растворителя. Возникновение новой фазы начинается после образования мельчайших твердых частиц (зародышей) при определенной степени пересыщения. Образовавшиеся зародыши растут с определенной скоростью вследствие конденсации на его поверхности растворенных ионов или молекул. При этом степень пересыщения снижается. Рост зародышей продолжается до полного устранения пересыщения раствора.

В процессах конденсации в газовой фазе упругость насыщенного пара p , над капелькой жидкости радиуса r больше, чем

упругость насыщенного пара над гладкой поверхностью p_s , что выражается уравнением Кельвина:

$$r = \frac{2 \sigma V_M}{RT \ln(p_r / p_s)}, \quad (15)$$

где V_M — молярный объем жидкости;

σ — межфазное поверхностное натяжение;

p_r / p_s — пересыщение пара.

Очевидно, что радиус образующихся капель зависит от пересыщения. Соответственно образование зародышей твердой фазы в растворе выражается зависимостью $r = \frac{2 \sigma V_M}{RT \ln(c_r / c_{np})}$ и

возможно при $c_r > c_{\infty}$.

где c_{np} — концентрация насыщенного раствора,

c_r — концентрация раствора, соответствующая образованию мелких кристаллов с радиусом r .

Современная теория образования зародышей новой фазы в гомогенной пересыщенной среде рассматривает этот процесс как флуктуационный. При возникновении флуктуаций (местных неоднородностей плотности) в объеме пара (раствора) образуются комплексы из нескольких молекул, которые при определенных условиях становятся зародышами новой фазы. Фольмер и Вебер нашли выражение для скорости образования зародышей:

$$v_{03} = K \cdot e^{-W/RT}, \quad (16)$$

где K — эмпирический коэффициент;

W — работа образования зародыша.

По Гиббсу, $W = \frac{1}{3} \sigma s$, где s — поверхность зародыша. Согласно взглядам Веймарна для получения высокодисперсной системы из пересыщенного раствора необходимо, чтобы скорость образования зародышей была намного больше, чем скорость их роста v_{p3} . Скорость роста зародышей зависит от скорости диффузии ($v_{03} \gg v_{p3}$):

$$v_{p3} = \frac{Ds}{\delta} (c_r - c_{\infty}), \quad (17)$$

где D — коэффициент диффузии;

s — поверхность растущего зародыша;

δ — толщина слоя раствора, через который происходит диффузия.

Как правило, при высокой скорости образования зародышей и медленном их росте образуется высокодисперсная коллоидная система и, наоборот, при малой скорости образования зародышей и их быстром росте образуются крупные частицы, которые выпадают в осадок. Для каждой реакции, ведущей к образованию новой фазы, существует оптимальное состояние скоростей образования и роста зародышей, которое подбирается опытным путем.

Работами Каргина и Берестневой доказано, что в ряде случаев получения коллоидных систем конденсационными методами свежее образованная дисперсная фаза имеет аморфное строение, но с течением времени в ней идет процесс кристаллизации, и постепенно она становится кристаллической.

Известны электрические методы получения золь с применением дугового разряда постоянного тока (метод Бредига) и искрового разряда высокочастотного переменного тока (метод Сведберга). Сущность электрических методов заключается в испарении металлов в искровом и дуговом разрядах и конденсации их паров.

Получение коллоидных систем методом измельчения осуществляется методами помола и дробления с помощью специальных коллоидных мельниц, истирающих механизмов, вибраторов и др. При диспергировании любым методом введение поверхностно-активных веществ в качестве стабилизаторов мелких зерен усиливает процесс диспергирования. Явление понижения твердости горных пород при адсорбции ПАВ впервые было установлено в работах академика Ребиндера и его сотрудников и названо впоследствии эффектом Ребиндера. В настоящее время это явление широко используют в процессах сверления, бурения, истирания, флотации руд.

При получении лиофильных коллоидных систем методом перемешивания свежий осадок обрабатывают на фильтре небольшим количеством жидкости (дисперсионной среды или электролита), а также раствором поверхностно-активного вещества.

Как указывалось ранее, лиофильные коллоидные системы образуются самопроизвольно при условии: $\sigma_{1,2} \leq \sigma_m$ ($\sigma_{1,2}$ — поверхностное натяжение на границе двух сред 1 и 2; σ_m — некоторая граничная величина, при которой происходит изменение механизма процесса).

Самопроизвольное диспергирование с образованием лиофильных дисперсных систем связано с увеличением поверхностной энергии системы. Оно происходит за счет роста энтропии системы при равномерном распределении в ней частиц дисперсной фазы. Самодиспергирование возможно, если увеличение энтропии системы компенсируется повышением поверхностной энергии.

Леофильные коллоидные системы, являясь гетерогенными, но термодинамически устойчивыми равновесными системами, не требуют для своего существования дополнительной стабилизации (мицеллярные растворы ПАВ, кремнезоли, дисперсии глин). Полученные тем или иным путем коллоидные системы обычно подвергают последующей очистке от примеси электролита или других веществ различными методами.

При образовании лиофобных коллоидных систем методами конденсации или диспергирования происходит возрастание удельной поверхности и, следовательно, свободной поверхностной энергии. С увеличением дисперсности таких систем повышается вероятность обратного процесса — **коагуляции**. *Коагуляция — это процесс слипания частиц коллоидной системы — результат нарушения ее агрегативной устойчивости.* Коагуляция коллоидных систем наступает под влиянием различных факторов: введение электролитов, замораживание, кипячение, длительное перемешивание, воздействие солнечного света, введение посторонней твердой фазы. Для лиофобных систем, стабилизированных ионами, характерна высокая чувствительность к введению электролитов и, в частности, изменению pH раствора. Наименьшее количество электролита, необходимое для коагуляции определенного объема золя, называется порогом коагуляции.

В процессах коагуляции с использованием электролитов часто наблюдается ионообменная адсорбция. При этом ионы

коагулянта с большим зарядом или большим адсорбционным потенциалом вытесняют противоионы диффузного, а иногда и адсорбционного слоев и сами становятся на их место. Обмен идет в эквивалентном количестве, но замена противоионов двойного слоя на ионы с большим зарядом приводит к тому, что при достижении достаточной концентрации электролита в дисперсионной среде частицы теряют устойчивость, и при столкновении слипаются. Коагуляция золя электролитами разделяется на два этапа: медленная коагуляция при неполной потере агрегативной устойчивости системы (не все частицы слипаются при столкновениях) и быстрая коагуляция, соответствующая полной потере агрегативной устойчивости частицами золя (каждое столкновение частиц вызывает их слипание). Смолуховский разработал количественную теорию кинетики быстрой коагуляции, позволяющую рассчитать изменение во времени общего числа частиц и числа агрегатов любого порядка, возникающих в монодисперсной системе при полной потере устойчивости. Российский ученый Фукс развил концепции Смолуховского, обосновав теорию медленной коагуляции золей.

Изучение агрегативной устойчивости дисперсных систем — одна из главных проблем коллоидной химии. Согласно современным взглядам, на агрегативную устойчивость коллоидных систем влияют электростатический (ионный) фактор и неэлектростатические факторы — структурно-механический, сольватационный, энтропийный. Причиной устойчивости дисперсных систем, стабилизированных ионным фактором, является диффузный ионный слой и связанная с ним гидратная оболочка на поверхности коллоидной частицы.

Ионная стабилизация неосуществима, если концентрированные суспензии получают в неводных средах (суспензии пигментов в масле, полиграфические краски) диспергированием капель воды в масле или получают органозоли (органосуспензии) в неводных, неполярных средах. В этих системах наблюдается стабилизация другого типа. На поверхности ядра мицеллы могут адсорбироваться не только ионы, но и молекулы. Особенно эффективна адсорбция крупных, ассиметрично построенных дифильных молекул мыла, моющих веществ, вы-

сокомолекулярных соединений. В этом случае на поверхности ядра образуется развитый адсорбционный слой. Адсорбционный слой молекул высокополимеров образует пространственную структуру, защищающую частицы от слипания. При большой концентрации адсорбированных молекул мыл или моющих веществ на поверхности частиц и вблизи них начинается мицеллообразование и вторичный процесс – образование мицеллярных структур, придающих адсорбированному слою механическую прочность. Этот фактор стабилизации получил название структурно-механического. В системах, стабилизированных молекулами поверхностно-активных веществ или высокомолекулярных соединений, лиофильность адсорбционного слоя наряду с его структурно-механическими свойствами обеспечивает агрегативную устойчивость дисперсной системы.

Дерягиным и учеными его школы было показано, что при сближении коллоидных частиц наряду с силами электростатической природы (электрическая составляющая так называемого «расклинивающего давления») появляются силы отталкивания неэлектростатической природы (молекулярно составляющая расклинивающего давления). Ими были развиты представления о расклинивающем давлении поверхностных слоев. Экспериментальными методами доказано наличие особой структуры и свойств в полимолекулярных граничных слоях жидкости.

Устойчивость коллоидных систем связывают также со стабилизирующим действием адсорбционных слоев вследствие изменения энтропии при тепловом движении и взаимном отталкивании гибких макромолекул, способных совершать броуновское движение (энтропийный фактор).

Современная теория устойчивости и коагуляции коллоидных систем, созданная Дерягиным, Ландау, Фервеем, Овербеком, получила название теории ДЛФО. Согласно этой теории устойчивость дисперсной системы определяется балансом сил притяжения и отталкивания, возникающих между частицами, находящимися в тепловом броуновском движении, при их сближении. Межмолекулярные силы притяжения между частицами обладают большим радиусом действия и играют важную роль в коагуляции. По Гамакеру, энергия притяжения двух

сферических частиц зависит от расстояния между ними h в соответствии с уравнением:

$$U_{np} = -\frac{Ar}{12h} \text{ для небольших расстояний } h \ll r,$$

где r – радиус частиц;

A – константа межмолекулярных сил притяжения Ван-дер-Ваальса-Гамакера.

Силы отталкивания, возникающие между частицами, обусловлены взаимодействием их поверхностных слоев (ионных или молекулярных). При сближении двух ионостабилизированных частиц силы отталкивания возникают только при перекрытии их ионных слоев. При этом возникает "расклинивающее давление", направленное против сближения и обусловленное электростатическим отталкиванием, существующим в зазоре между частицами. Потенциальные кривые $U = f(h)$ в координатах: {энергия взаимодействия частиц / расстояние между поверхностями частиц}, дают возможность судить о преобладании тех или иных сил по мере сближения. При сближении частиц между ними действуют силы электростатического отталкивания и силы притяжения Ван-дер-Ваальса. Первые, с увеличением расстояния между частицами, убывают по экспоненциальному закону, вторые – по степенному. При $h \rightarrow 0$ силы отталкивания стремятся к постоянному значению, тогда как силы притяжения возрастают безгранично (без учета сил отталкивания электронных оболочек). Следовательно, на малых расстояниях ($h \approx 1,0$ нм) преобладает притяжение и на кривых $U = f(h)$ образуется первый минимум (первая потенциальная яма). Глубина первого минимума может достигать $20-25 kT$ (k – константа Больцмана, равная отношению газовой постоянной на число Авогадро: R/N_A ; kT – кинетическая энергия поступательного движения коллоидных частиц). На больших расстояниях ($h = 10,0 \div 100,0$ нм) также преобладает притяжение, поскольку степенная функция убывает значительно медленнее, чем экспоненциальная. На потенциальной кривой появляется второй минимум (вторая потенциальная яма), глубина которого велика и может изменяться от 0 до $5-10 kT$. На средних расстояниях ($h = 1,0 \div 10,0$ нм) преобладает отталкивание, и на по-

тенциальной кривой возникает максимум — потенциальный барьер отталкивания. Высота барьера изменяется от 0 до 100 kT в зависимости от концентрации электролитов и наличия в системе других стабилизаторов. Высота потенциального барьера отталкивания и глубина минимума определяют возможность агрегации частиц при их сближении. Возможны следующие случаи.

1. Высота барьера и глубина второго (дальнего) минимума невелики ($\ll kT$). В этом случае частицы сближаются за счет броуновского движения до наименьшего возможного расстояния ($\sim 0,2 \div 1,0$ нм) с уменьшением энергии системы на глубину первого минимума. Такие системы неустойчивы. Агрегация происходит в результате ближнего взаимодействия частиц и необратима, так как глубина первого минимума намного больше kT .
 2. Высота потенциального барьера велика ($\gg kT$), а глубина второго минимума мала ($\ll kT$); в этом случае частицы не могут преодолеть барьер и расходятся без агрегации. Такие системы агрегативно устойчивы.
 3. Глубина второго минимума велика ($\sim 5 \div 10 kT$). Независимо от высоты барьера происходит так называемое дальнейшее взаимодействие частиц на расстояниях между ними порядка $10 \div 100$ нм. Частицы в этом случае соединяются друг с другом через прослойки жидкости и не изменяют свою индивидуальность и дисперсность. Фиксация частиц во втором минимуме при больших концентрациях дисперсной фазы приводит к образованию коагуляционных структур. Они легко разрушаются при увеличении температуры или механическом воздействии. В системах, у которых потенциал поверхности ϕ_0 снижен вследствие недостатка потенциалобразующих ионов или вследствие дополнительной адсорбции противоположно заряженных ионов, ζ -потенциал приближается к нулю. В этом случае кулоновское отталкивание коллоидных частиц становится незначительным и происходит так называемая нейтрализационная коагуляция.
- Для сильнозаряженных золей и суспензий характерна концентрационная коагуляция. Она связана со сжатием диффузной

части двойного слоя при увеличении ионной силы раствора. Критерий устойчивости сильнозаряженных золей при концентрационной коагуляции подчеркивает роль заряда коагулирующего иона:

$$\gamma_3 = C \frac{\varepsilon^3 (kT)^3}{A^2 e^6 z^6}, \quad (18)$$

где γ_3 — порог коагуляции электролита, соответствующий исчезновению энергетического барьера, ммоль/л;

e — заряд электрона;

z — заряд коагулирующего иона;

A — константа Ван-дер-Ваальса-Гамакера;

C — константа уравнения.

Зависимость порога коагуляции от заряда противоиона можно выразить следующим уравнением:

$$\gamma_3 = K/z^6. \quad (19)$$

Это уравнение хорошо подтверждает известное эмпирическое правило Шульце-Гарди, по которому коагулирующая сила иона возрастает с его зарядом. При добавлении к коллоидным системам электролитов с многозарядными ионами, например, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , возникают две зоны устойчивости, одна из которых отвечает низким концентрациям, другая — высоким. Это явление называют неправильными рядами и объясняют или разностью потенциалопределяющих ионов, или адсорбцией продуктов гидролиза солей многозарядных металлов, в результате чего изменяется заряд поверхности частиц.

При коагуляции смесью электролитов наблюдаются следующие явления: электролиты действуют независимо друг от друга — *аддитивность действия коагулянтов*; коагулирующая способность каждого электролита в смеси уменьшается — *антагонизм коагулянтов*; коагулирующая способность каждого электролита в смеси усиливается — *синергизм их действия*.

Для защиты гидрозолей и гидросуспензий от коагулирующего влияния электролитов применяют защитные вещества — высокомолекулярные соединения и моющие вещества, растворимые в воде (белки, эфиры, целлюлозы, мыла, декстрин, крахмал). Как показал Песков, в основе защитного действия лежит адсорбция больших дифильных, асимметричных моле-

кул защитного вещества поверхностью коллоидных частиц. В результате частица, помимо ионной оболочки, будет дополнительно защищена слоем адсорбированных молекул. При взаимодействии этих молекул образуется механически прочная гелеобразная пленка сетчатой структуры. Защитную способность различных веществ можно сравнить по отношению к стандартному золю, например, к золю золота; отсюда понятие "защитное число". Защитные числа могут быть определены также относительно золя гидроксида железа или золя «конго красного». Защита коллоидных систем часто необходима в производственных условиях. Предварительной защиты требуют коллоидно диспергированные осмий, иридий и платина, применяемые как катализаторы.

Взаимодействие между различными по составу коллоидными частицами называется гетерокоагуляцией, которая имеет большое значение при водоочистке, получении бумаги, в процессах крашения, дубления и т. д.

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОГО ЗАДАНИЯ

1. Чем отличается устойчивость лиофильных и лиофобных коллоидных систем? Чем она обусловлена?
2. Что такое агрегативная и седиментационная устойчивости коллоидных систем? Какие коллоидные структуры характеризуются этими видами устойчивости?
3. При каких условиях осуществляется самопроизвольное образование лиофильных дисперсных систем?
4. Что такое мицелла, каково ее строение? Напишите формулу мицеллы золя с положительно и отрицательно заряженными частицами. Какова роль мицеллярной структуры в устойчивости лиофобных коллоидных систем?
5. Чем отличаются свободнодисперсные и связнодисперсные коллоидные системы?
6. Чем обусловлена седиментационная устойчивость тонкодисперсных суспензий?

7. Каковы пути синтеза лиофильных и лиофобных коллоидных систем? Приведите примеры синтеза золя методами диспергирования и конденсации.
8. Назовите факторы стабилизации дисперсных систем. Приведите пример систем, стабилизированных адсорбционными слоями поверхностно-активных веществ.
9. Приведите анализ потенциальной кривой для частиц гидрозоля. Какие силы преобладают при сближении частиц устойчивой дисперсной системы?
10. Что такое коагуляция? Какие факторы могут ее вызвать? Что такое порог коагуляции при использовании в качестве коагулянтов растворов электролитов?
11. В каких случаях коагуляция дисперсных систем сопровождается явлениями ионного обмена?
12. Как влияют на коагуляцию лиофобных коллоидных систем адсорбция ПАВ и высокополимерных соединений?
13. Какие явления наблюдаются при коагуляции золь смеси коагулянтов-электролитов?
14. Изложите основные положения теории кинетики быстрой и медленной коагуляции. Приведите кривую кинетики коагуляции (в координатах: число частиц/время).
15. В чем заключается защита гидрозолей, гидроэмульсий и гидросуспензий от коагулирующего действия электролитов? Каково практическое значение такой защиты?
16. Для каких дисперсных систем в качестве стабилизаторов используют ПАВ, белки, полимеры?
17. Что такое перезарядка поверхности дисперсных частиц мицеллярной структуры? Какие ионы могут вызвать ее?
18. В чем заключается структурно-механический фактор стабилизации коллоидной системы?
19. Как возникает структура в коллоидных системах, растворах высокополимеров, растворах ПАВ? Какие структуры называют коагуляционными? Что такое тиксотропия?
20. Как зависит порог коагуляции от заряда коагулирующего иона? Сформулируйте правило Шульце-Гарди.

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

К молекулярно-кинетическим свойствам коллоидных систем относятся следующие явления: диффузия, броуновское движение, осмос и седиментация. Обратите внимание на специфику этих явлений, связанную с размерами дисперсных частиц и их массой.

Диффузия – это самопроизвольный процесс переноса вещества из области с большей концентрацией раствора или с большим парциальным давлением газа в менее концентрированную область. Диффузия протекает в газовых, жидких или твердых фазах в виде теплового поступательного движения молекул, ионов или мельчайших частиц.

В многокомпонентных системах в фазах переменного состава (при перемешивании, протекании химических реакций и др.) диффузию иногда называют *гетеродиффузией*. Она представляет собой изотермический процесс направленного переноса вещества, обусловленный необходимостью выравнивания концентраций реагентов для достижения термодинамического равновесия системы в соответствии со вторым законом термодинамики. Таким образом, хаотическое тепловое движение частиц вещества вызывает упорядоченный, направленный перенос его в области, где возникают градиенты концентрации (строгое говоря, градиенты химических потенциалов отдельных участков системы).

В однокомпонентных системах диффузия называется *самодиффузией*, которая возникает как следствие образовавшихся флуктуаций (отклонений от среднего значения плотности вещества). Наличие градиента температуры в объеме системы также приводит к возникновению процесса диффузии, обусловленного стремлением системы к достижению термодинамического равновесия. Такой процесс называется *термодиффузией*.

В коллоидных системах диффузия проявляется не только в форме теплового движения отдельных молекул, атомов или ионов индивидуальных веществ, но и в виде движения мельчайших агломератов – коллоидных частиц, называемого *броуновским движением*.

Кинетика движения ультрадисперсных частиц в дисперсионных средах

Скорость диффузии зависит от плотности и вязкости среды, температуры, природы диффундирующих частиц, воздействия внешних силовых полей различного вида. Диффузия газов в газовой фазе при нормальных значениях давления и температуры протекает быстро (обычно в течение нескольких минут). В жидких фазах, в отсутствие принудительного перемешивания, этот процесс протекает в течение нескольких дней или недель. В твердых телах он протекает еще в несколько раз медленнее. С повышением температуры скорость диффузии всегда возрастает.

Скорости диффузии описываются законами Фика, в которых устанавливается связь между интенсивностью диффузионных процессов и градиентов концентрации. Градиент концентрации какого-либо компонента системы выражается ее первой производной по расстоянию в направлении перемещения частиц: $-\frac{dc}{dx}$. Несмотря на ломаную траекторию движения частиц, возникающий упорядоченный перенос вещества представляет собой диффузионный материальный поток J , имеющий определенную площадь сечения s . Диффузионный поток характеризуется количеством диффундирующих частиц N в единицу времени τ , отнесенным к единице площади сечения потока s : $J = \frac{dN}{d\tau \cdot s}$. Интенсивность (скорость) *стационарного* диффузионного потока определяется первым законом скорости диффузии Фика:

$$J = D \frac{dc}{dx} \quad \text{или} \quad \frac{dN}{d\tau} = D s \frac{dc}{dx} \quad (20)$$

Стационарным процессом в физической химии называется такой процесс, при котором концентрация реагентов в данной точке пространства остается неизменной.

Коэффициент диффузии D является важнейшей характеристикой скорости процесса диффузии. Он определяет количество дисперсных частиц, продиффундировавших через площадь сечения диффузионного потока, равную 1 м^2 за единицу време-

ни (1с) при градиенте концентрации, равном единице. Во многих случаях величина D является постоянной при заданных значениях температуры и давления стандартной величиной, приводимой в справочниках. Так, например, коэффициенты диффузии водорода, кислорода и диоксида углерода в воздухе при 0°C и нормальном давлении соответственно равны: $D_{\text{H}_2} = 6.34 \cdot 10^{-5}$, $D_{\text{O}_2} = 1.78 \cdot 10^{-5}$, $D_{\text{CO}_2} = 1.39 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$. Из этого простого примера видно, что с увеличением массы молекул газов коэффициент диффузии уменьшается.

Второй закон Фика характеризует нестационарные процессы диффузии и выражает зависимость изменения концентрации диффундирующего вещества во времени с ее изменением в пространстве:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (21)$$

Броуновское движение

Процесс диффузии наблюдается также в коллоидных растворах, где он обусловлен броуновским движением дисперсных частиц. В отличие от диффузии молекул, атомов или ионов броуновское движение дисперсных частиц является следствием теплового движения молекул среды. Оно является разновидностью процессов диффузии, отнесенных в данном случае не к отдельным молекулам или атомам или к ионам и радикалам, а к мельчайшим агломератам, т.е. к коллоидным частицам. Броун открыл это явление, наблюдая под микроскопом движение частиц цветочной пыльцы на поверхности капли воды. Коллоидные частицы получают многочисленные ударные импульсы со стороны быстро движущихся молекул среды и совершают сложный путь, многократно меняя направление своего движения.

Теория броуновского движения разработана Эйнштейном и Смолуховским. Броуновское движение характеризуют средним сдвигом Δ (видимым перемещением коллоидной частицы в дисперсионной среде за время τ). Уравнение Эйнштейна-

Смолуховского связывает средний сдвиг с параметрами дисперсионной среды и размерами движущихся частиц:

$$\Delta^2 = \frac{RT \cdot \tau}{3\pi r \eta N_A}, \quad (22)$$

где τ — время наблюдения, с;

r — радиус частиц, м;

η — вязкость среды, Па·с.

Из уравнения следует, что интенсивность броуновского движения обратно пропорциональна размерам частиц. Увеличение времени наблюдения позволяет получать большее значение сдвига.

Эйнштейн показал, что коэффициент диффузии D как отдельных молекул или ионов, так и дисперсных частиц, зависит от их размеров и вязкости дисперсионной среды в соответствии с уравнением:

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi r \eta}. \quad (23)$$

Из уравнения Эйнштейна следует: чем больше радиус молекул, тем меньше коэффициент диффузии. У частиц золей коэффициент D значительно меньше, чем у истинных растворов. Повышенная вязкость дисперсионных сред, характерная для коллоидных систем, замедляет движение частиц. Однако аэрозоли (дымы, туманы) характеризуются большими значениями коэффициента диффузии, так как вязкость воздуха мала ($\eta_{\text{возд}} = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ Па·с}$). Коэффициент диффузии прямо пропорционален температуре: с ростом температуры увеличивается интенсивность диффузии молекул и, соответственно, броуновского движения. Коэффициент диффузии дисперсных частиц и средний сдвиг Δ связаны уравнением:

$$D = \frac{\Delta^2}{2\tau}. \quad (24)$$

Диффузионно-седиментационное равновесие

Частицы любой дисперсной системы, находясь в сфере притяжения земли, испытывают действие сил земного притяжения. С другой стороны, взвешенные частицы подвержены

диффузии, стремящейся выровнять концентрацию во всех точках системы. Когда наступает равновесие, частицы дисперсной фазы определенным образом распределяются относительно поверхности земли.

Распределение частиц по высоте при достижении равновесия определяют седиментационную устойчивость коллоидной системы. (Под термином «*седиментация*» понимают осаждение частиц на дно раствора; от лат. *Sedimentum* — осадок). За меру седиментационной устойчивости принимают гипсометрическую высоту $h_{1/2}$, т.е. высоту, на которой число частиц в единице объема v_h становится в два раза меньше исходной численной концентрации v_0 на поверхности земли.

Гипсометрическую высоту определяют по формуле:

$$h_{1/2} = \frac{0.69 RT}{M \cdot g \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)}, \quad (25)$$

где g — ускорение силы гравитации;

ρ и ρ_0 — плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды;

M — молекулярная масса.

Для сферических частиц радиусом r уравнение преобразуется в вид:

$$h_{1/2} = \frac{0.69 RT}{(4/3) \pi r^3 N_A (\rho - \rho_0) g}. \quad (26)$$

Седиментационно-устойчивые коллоидные системы (золи, стабилизированные эмульсии) могут сохраняться без осаждения долгое время. Неустойчивые системы — это суспензии, не стабилизированные эмульсии и пыли; для них характерен процесс седиментации — оседания частиц без слипания под действием силы тяжести.

Седиментация частиц в жидкой среде подчиняется закону Стокса:

$$r^2 = Ku, \quad (27)$$

где r — радиус оседающих частиц, м;

u — скорость седиментации частиц, м/с;

$K = \frac{9}{2} \frac{\eta}{(\rho - \rho_0) g}$ — константа, характеризующая дисперсионную

среду и дисперсную фазу;

η — динамическая вязкость среды.

Преобразовав уравнение Стокса в вид:

$$u = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}, \quad (27')$$

получим формулу для расчета скорости седиментации.

Суспензии, встречающиеся в практике, чаще всего полидисперсны, т.е. содержат частицы различных размеров. Зная скорость седиментации, можно рассчитать радиусы оседающих частиц. Седиментационный анализ суспензии позволяет рассчитать кривые распределения дисперсных частиц суспензии по их размерам.

Коллоидные растворы в большинстве случаев обладают достаточно высокой степенью дисперсности и седиментационно устойчивы в гравитационном поле. Но эти системы становятся неустойчивыми в центробежном поле, создаваемом центрифугой.

Таким образом, на коллоидные частицы, распределенные в дисперсионной среде, действуют две противоположно направленные силы. Под действием силы тяжести частицы стремятся осесть на дно. В противоположность этому диффузия, обусловленная стремлением системы к росту энтропии, действует в направлении равномерного распределения частиц во всем объеме. В результате в системе устанавливается определенное равновесное распределение частиц по высоте — *диффузионно-седиментационное равновесие*.

Равновесное распределение частиц в коллоидных системах, особенно в высокодисперсных, достигается очень медленно. Оно легко нарушается при сотрясениях, толчках или под действием конвекционных потоков.

Осм. Осмотическое давление дисперсных систем

Если на пути диффузионного потока в растворе (как истинного, так и коллоидного) установить полупроницаемую перегородку (мембрану, которая свободно пропускает молекулы растворителя, например, воды, но задерживает молекулы растворенного вещества или дисперсную фазу), то в пространстве

после мембраны повышается давление на стенки сосуда. Это давление называется *осмотическим*, а односторонняя диффузия растворителя в раствор через мембрану называется *осмосом*.

Осмос имеет большое значение в жизнедеятельности растительных и животных организмов и, следовательно, в пищевой промышленности, технологии медицинских препаратов, сельхозхимии и др. С помощью высокого давления методом осмоса из морской воды получают чистую.

Осмотическое давление зависит от концентрации раствора и температуры. Для разбавленных растворов неэлектролитов эта зависимость выражается уравнением Вант-Гоффа:

$$\pi = \frac{nRT}{V} = cRT, \quad (28)$$

где π — осмотическое давление.

Заметим, что уравнение (28) по форме совпадает с уравнением состояния идеального газа.

Коллоидные системы так же, как и истинные растворы, обладают осмотическим давлением, хотя у зольей оно очень небольшое. Простейшие преобразования уравнения (28) приводят к формуле:

$$\pi = \nu RT/N_a, \quad (29)$$

где ν — численная концентрация дисперсных частиц;

N_a — число Авогадро.

При сравнении двух коллоидных растворов одного и того же вещества с одинаковой молярной концентрацией и условно принятой сферической формой частиц из уравнения (29) получаем соотношение:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}, \quad (30)$$

где r — усредненный радиус частиц.

Таким образом, осмотическое давление коллоидного раствора обратно пропорционально кубу радиуса частиц дисперсной фазы. Этим объясняется не только малое осмотическое давление дисперсных систем, но и его непостоянство вследствие агрегации или дезагрегации дисперсных частиц.

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОГО ЗАДАНИЯ

1. Какие явления относят к молекулярно-кинетическим свойствам дисперсных систем? Приведите их определения.
2. В чем заключается явление диффузии? Чем принципиально отличается диффузия молекул и ионов от диффузии дисперсных частиц и молекул полимеров?
3. Что является движущей силой процесса диффузии?
4. В каких средах возможно протекание диффузии?
5. Что называется термином «гетеродиффузия»? Для каких систем применяется этот термин?
6. Что называется термином «самодиффузия»?
7. Что такое термодиффузия? В каких условиях протекает этот процесс?
8. Что такое диффузионный поток?
9. Что понимается под термином «скорость диффузии»?
10. Напишите уравнение первого закона Фика. Что является количественной характеристикой скорости диффузии?
11. Напишите уравнение Эйнштейна для коэффициента диффузии. Проанализируйте, от каких параметров зависит количественная величина коэффициента диффузии. В каких единицах измеряется коэффициент диффузии?
12. Каковы особенности диффузии в зольях, аэрозолях? Какова связь между средним сдвигом частицы и коэффициентом диффузии?
13. Что понимается под термином «седиментация»? Как рассчитать скорость седиментации? Напишите уравнение Стокса и проанализируйте его.
14. Что такое седиментационная устойчивость коллоидных систем? В чем состоит явление седиментации?
15. Напишите формулу гипсометрического закона. Какова связь между гипсометрической высотой и седиментационной устойчивостью?
16. Что такое диффузионно-седиментационное равновесие? Под действием каких сил оно устанавливается?
17. Какова природа броуновского движения дисперсных частиц? Как характеризуется интенсивность броуновского движения?

18. Чем объяснить, что крупные частицы не подвержены броуновскому движению?
19. Что такое осмос и осмотическое давление? От каких параметров зависит величина осмотического давления в дисперсных системах?
20. Для каких дисперсных систем применяют седиментацию в центробежном поле? Как в этом случае рассчитать радиус сферической частицы?

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Дисперсные системы активно взаимодействуют с лучами света. В частности, любым дисперсным системам свойственно в той или иной степени поглощать свет. При этом во многих случаях они окрашены. Это свидетельствует о том, что дисперсная фаза поглощает только лучи с определенной длиной волны. Наряду с этим коллоидные системы отражают и рассеивают свет. Отражение света поверхностью частиц возможно только в грубо дисперсных системах (суспензиях и эмульсиях). Яркость светового потока при прохождении луча света через дисперсную фазу в результате процессов поглощения и рассеивания резко снижается. Эти и другие свойства обусловлены, главным образом, их дисперсностью и гетерогенностью.

Когда пучок света, проходя через слой раствора, встречает на своем пути частицы, возможны проявления различных оптических явлений в зависимости от соотношения размеров частиц и длины волны падающего света. Если радиус частицы r по своим размерам значительно превышает длину волны падающего света ($r \gg \lambda$), то происходит отражение света от поверхности частицы, подчиняющееся обычному закону светотражения (угол падения равен углу отражения). При этом часть света может испытывать преломление, полное внутреннее отражение и поглощение. Если радиус частицы меньше длины волны падающего света, но соизмерим с ней ($r \leq 0.1\lambda$), то луч, попадающий на поверхность частицы, рассеивается во всех направлениях (главным образом под острым углом к направлению падающего луча).

При изучении раздела "Оптические свойства" обратите внимание на уравнение Рэлея, связывающее светорассеяние дисперсной системы с ее свойствами (численная концентрация частиц, их объем, коэффициент преломления) и с длиной волны падающего света. Запомните, что светорассеяние вызывают все длины волн при условии $r \leq 0.1\lambda$. Светорассеяние в дисперсных системах, подчиняющееся закону Рэлея, называют рэлеевским. Прочтите в учебнике об оптических методах определения размеров частиц золей (нефелометрия, ультрамикроскопия).

Оптический прибор — ультрамикроскоп — позволяет наблюдать свет, рассеянный отдельными частицами. Путем счета частиц золь в поле ультрамикроскопа может быть вычислен их эффективный радиус.

Наиболее современным прибором, определяющим действительные размеры коллоидных частиц, является электронный микроскоп, который позволяет получать снимки частиц золей, высокодисперсных суспензий, аэрозолей, бактерий, вирусов; изучать поверхность катализаторов, адсорбентов, структуру лакокрасочных и металлических покрытий. Увеличение в электронном микроскопе составляет $\sim 30 \cdot 10^3$ и фотографическим путем может быть доведено до $500 \cdot 10^3$, а предел видимости составляет 0,4 нм. Изучение веществ в электронном микроскопе приходится вести в очень тонком слое в условиях вакуума: для органических веществ от 10^{-6} до 10^{-5} м. Применение более толстых слоев ведет к поглощению энергии и нагреванию объекта.

Оптические свойства коллоидных систем широко используются для аналитического контроля и характеристики свойств коллоидных структур. В большинстве случаев коллоидные растворы ярко окрашены и способны не только поглощать, но и рассеивать световые лучи. Эти свойства широко используются для определения особенностей структуры коллоидных систем.

Поглощение света

Как известно из теоретической физики, лучи света представляют собой совокупность фотонов — квантов электромагнитных импульсов с энергией: $E_{\phi} = h\nu$ (h — постоянная Планка, ν — частота колебаний).

При взаимодействии фотона с поверхностью дисперсной частицы возможна передача ей его энергии в различной форме. В случае явления фотоэффекта фотон выбивает валентный электрон из атомов частицы, который занимает свободные вакансии, образуя при этом так называемые центры окраски. Если энергия, передаваемая фотоном электрону, недостаточна для полного его выхода из зоны притяжения ядром атома, то электрон перемещается на его более высокий энергетический уровень. При этом энергия молекул, которые, как правило, находятся в поверхностном слое, возрастает, и, следовательно, увеличивается поверхностная энергия частицы в целом. Наконец, в случае фононного поглощения фотона, в кристалле рождается один или несколько фононов. Фонон — это небольшой участок молекулы, где резко увеличена энергия колебаний какой-либо химической связи. Фононы представляют собой колебательные импульсы, перемещающиеся в объеме частицы со звуковой скоростью. Совокупность фононов в веществе рассматривают по аналогии с идеальным газом (модель «фононного газа»).

Основной характеристикой процесса поглощения света является безразмерный *показатель поглощения или коэффициент экстинкции* k , определяемый по формуле:

$$k = \alpha \cdot \lambda / 4\pi,$$

где α — коэффициент поглощения $\alpha = \frac{I}{I_0}$; I_0 и I — интенсивность

луча до и после прохождения через дисперсную фазу.

Интенсивность света — это количество световой энергии, падающее на 1 см² поверхности частицы в единицу времени. Теоретически было выведено и экспериментально проверено уравнение:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \Delta x}, \quad (31)$$

где Δx — длина пути светового луча в объеме дисперсной системы.

Рассеивание света

Из курса физики известно, что рассеивание световых импульсов происходит только на дефектах структуры системы. Такими дефектами структуры вещества являются дисперсные частицы коллоидных систем. Поэтому рассеивание световых

лучей во всех направлениях является характерным оптическим свойством для типичных коллоидных систем. Дисперсные частицы коллоидных систем меньше длины полуволны световых лучей и поэтому их рассеивание обусловлено не отражением от поверхности частиц, а их дифракцией.

Рассеивание света от поверхности частиц было исследовано Тиндалем, который обнаружил, что при освещении коллоидного раствора ярким световым пучком при наблюдении сбоку путь его представляется в виде светящегося конуса (конус Тиндаля). Это свечение было названо *опалесценцией*.

Теоретические основы рассеивания световых лучей коллоидными растворами были разработаны Рэлеем, который вывел уравнение интенсивности рассеянного света:

$$I_p = 24\pi^3 I_0 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right)^2 \frac{\nu \nu^2}{\lambda^4}, \quad (32)$$

где I_p и I_0 — интенсивности света, соответственно, рассеянного единицей объема золя и падающего луча;

n_1 и n_2 — показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды;

ν — численная концентрация частиц, т.е. число частиц в единице объема золя;

ν — объем одной частицы;

λ — длина световой волны.

Уравнение Рэлея применимо для частиц размером $40 \div 70$ нм. Из анализа этого уравнения следует, что интенсивность рассеянного света возрастает с увеличением разности между показателями преломления n_1 и n_2 , а ее величина обратно пропорциональна длине волны в четвертой степени. Если падающий свет полихроматичен (белый), то рассеянные лучи обогащаются коротковолновыми фотонами. В соответствии с этим при боковом освещении бесцветные коллоидные растворы имеют синюю окраску, а проходящие лучи окрашиваются в красноватые тона. Синие лучи при прохождении через слой воздуха, содержащий частицы пыли, дыма или тумана, практически полностью рассеиваются, а красные лучи рассеиваются в значительно меньшей степени и красный сигнал виден на большом расстоянии.

Совместное поглощение и рассеивание света окрашенными средами описывается уравнением Ламберта-Бера-Бутера, которое в определенных условиях может быть применено и для золей:

$$I = I_0 e^{-\kappa c \Delta x}, \quad (33)$$

где κ — константа светопоглощения;

c — концентрация вещества в слое;

Δx — толщина поглощающего слоя.

Уравнение (33) справедливо для монохроматического света, так как поглощающая способность среды зависит от длины волны падающего света. Величина $\ln \frac{I_0}{I} = D_\lambda$ называется оптической плотностью системы. В соответствии с этим уравнение (33) можно записать в следующем виде:

$$D_\lambda = \kappa c \Delta x. \quad (34)$$

Оно показывает, что оптическая плотность системы линейно возрастает с увеличением ее концентрации. Уравнение (34) справедливо также для монохроматического света, так как D_λ при поглощении света зависит от длины волны. Зависимость эта достаточно сложна.

Как указывалось выше, оптическая плотность D_λ характеризует ослабление света данной системы в целом, обусловленной как светопоглощением, так и светорассеиванием. Если имеем дело с так называемыми белыми золями (латексы, золи $AgCl$), у которых частицы не окрашены, то светопоглощение отсутствует, а величина D_λ обусловлена только рассеиванием световых импульсов. В этом случае концентрацию частиц золя можно определять турбидиметрическим методом с использованием формулы: $D_\lambda = c^* = K \lambda^m$, где c^* — мутность (величина, характеризующая способность системы рассеивать свет); m — показатель дисперсности, по величине которого определяют средний диаметр частиц золя d , используя данные экспериментальной кривой Геллера [$m = f(d)$]. Результаты измерения c^* рассчитывают следующим образом: по графику, полученному в координатах ($\lg c^* / \lg \lambda$), находят показатель m как тангенс угла наклона полученной прямой к оси абсцисс. Величина m изменяется в пределах от 2 до 4 (при $m = 4$ высокодисперсная

коллоидная система обладает рэлеевским светорассеянием, при $m \leq 2$ светорассеяние не подчиняется закону Рэлея).

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОГО ЗАДАНИЯ

1. Какими оптическими свойствами обладает коллоидная система? Что такое оптическая плотность?
2. В чем заключается явление светопоглощения?
3. Что собой представляет монохроматический луч света? Что такое фотон? Чему равна его энергия?
4. Что собой представляют полихроматические лучи света?
5. Что такое коэффициенты экстинкции и поглощения света? Какова функциональная связь между ними?
6. Какие формы передачи энергии фотона дисперсной частице возможны при его поглощении?
7. Какие оптические приборы основаны на явлении светопоглощения?
8. Чем отличается ультрамикроскоп от обычного микроскопа?
9. В чем состоит явление светорассеяния?
10. Каким физическим явлением обусловлена опалесценция золей? В каких условиях она наблюдается?
11. Напишите уравнение Рэлея. Проанализируйте его.
12. Какие оптические методы определения концентрации и дисперсности золей основаны на явлении светорассеяния?
13. Что такое процесс отражения? Для каких дисперсных систем он характерен?
14. Что такое процесс преломления луча света в дисперсных системах? Чем обусловлено его происхождение?
15. Чем отличаются процессы рассеивания и отражения?
16. Что такое флуктуация? Как объяснить наличие светорассеяния у чистых индивидуальных жидкостей?
17. Какой принцип положен в основу устройства электронного микроскопа?
18. Как определить средний радиус частиц и концентрацию дисперсной системы с помощью нефелометра?

19. Напишите и проанализируйте уравнение Ламберта-Бера-Бугера.

20. Чем отличается коэффициент поглощения света от константы ослабления интенсивности света в уравнении Ламберта-Бера-Бугера?

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Прежде чем перейти к усвоению теоретических основ данного раздела, студенты должны разобраться в том, что собой представляет самостоятельное научное направление, называемое реологией, и в чем заключается специфика реологических свойств коллоидных систем.

Термин «реология» (от греч. *Rheos* – течение) ввел Бингам в 1929 г. Реология включает в себя следующие разделы: *макро-реологию*, исследующую соотношения между деформациями и напряжениями, и *микрореологию*, рассматривающую связь между химическим составом и структурным строением материалов, с одной стороны, и их физико-механическими свойствами, с другой.

Реология – это научное направление в коллоидной химии, изучающее процессы деформации и течения материалов, развивающихся во времени, под действием внешних напряжений. Оно занимает промежуточное положение между теорией идеально упругих материалов и гидродинамикой, занимающейся изучением процессов течения жидкостей и газов с постоянной вязкостью. Таким образом, реология рассматривает поведение дисперсных систем в отсутствии термодинамического равновесия.

Коллоидные растворы, аэрогели, пены, связнодисперсные системы обладают специфическими физико-механическими свойствами, обусловленными их внутренним строением (структурой), и получившими общее название структурно-механических свойств. К *структурно-механическим свойствам* относятся *вязкость, пластичность, механическая прочность связнодисперсных структур, текучесть твердых агломератов при вы-*

соких давлениях, гигроскопичность, уплотняемость, спекаемость и др.

В коллоидной химии принято рассматривать два основных типа структур, определяемых характером и прочностью связей между дисперсными частицами. В свободнодисперсных системах с малой концентрацией дисперсной фазы частицы практически не связаны друг с другом, поскольку разделены достаточно широкой прослойкой дисперсионной среды. В этом случае система не является структурированной. По мере повышения концентрации дисперсной фазы толщина прослойки уменьшается, и между частицами возникают слабые *коагуляционные* связи, т.е. связи через тонкую прослойку дисперсионной среды. При этом образуется так называемая коагуляционная структура. При достаточно большой концентрации золя или суспензии, когда расстояния между двумя полярно ориентированными частицами невелико, а взаимное притяжение, наоборот, становится значительным, может произойти полная потеря текучести жидкой фазы системы.

В условиях полного удаления дисперсионной среды формируется конденсационно-кристаллизационная структура между дисперсными частицами, представляющая собой поликристаллическую прослойку. При этом образуется прочный твердый продукт с характерными физико-механическими свойствами.

В золях, суспензиях, эмульсиях и растворах полимеров и мыл частицы, образующие коагуляционную структуру, связаны между собой близко действующими молекулярными силами, поэтому полученные структуры часто непрочны и сравнительно легко разрушаются. Для таких структурированных систем характерно явление тиксотропии. Оно заключается в том, что структура, разрушаясь при энергичном механическом воздействии (взбалтывание, перемешивание), вновь восстанавливается во времени. Тиксотропия характерна не только для зольей, но и для некоторых порошковидных материалов (сухие неорганические соли, глинистые агломераты и др.), для которых дисперсионной средой является воздух. Тиксотропны глины, масляные краски, студни.

Надо обратить особое внимание на то, что структурированные системы приобретают целый комплекс новых реологических свойств. Так, они не подчиняются закону течения жидкостей Ньютона:

$$P = \eta \epsilon^*, \quad (35)$$

где P — напряжение сдвига (Па), поддерживающее течение жидкости с объемной скоростью ω ($\text{м}^3/\text{с}$);

$$\epsilon^* = \frac{d\omega}{dx} - \text{градиент скорости течения в направлении, перпендикулярном движению потока;}$$

η — динамическая вязкость ($\text{Па}\cdot\text{с}$).

Системы, подчиняющиеся закону Ньютона, называются нормально вязкими.

Примечание. Градиент какой-либо величины характеризует ее изменение вдоль некоторого направления. Например, в системе может быть градиент температуры, градиент концентрации и т.д. Математически градиенты выражаются первой производной по выбранному направлению.

В случае конденсационно-кристаллизационного структурообразования механическая прочность образующегося материала, его пластичность и упругость, гигроскопичность, слеживаемость, текучесть под давлением, теплоемкость, теплопроводность и другие свойства зависят от плотности и геометрического характера упаковки частиц, т.е. типа образовавшейся структуры.

Коагуляционно-структурированные системы

Коагуляционное структурообразование изменяет текучесть системы и, чаще всего, является результатом неодинаковой лиофильности поверхности частиц в золях, суспензиях, эмульсиях и растворах полимеров и мыл. Леофобно-лиофильная мозаичность поверхности частиц в этих системах обуславливает образование неустойчивой коагуляционной структуры и слабое слипание дисперсных частиц с образованием пространственной сетки из отдельных групп частиц в виде фигур много-

угольников или многогранников, связанных между собой. В этом случае в пространстве между частицами внутри этих фигур находятся прослойки дисперсионной среды. Образование пространственной сетки из дисперсных частиц приводит к уменьшению текучести жидкой фазы.

Коагуляционное структурирование зольей в некоторых случаях стимулируется неоднородностью сольватации поверхности частиц. Это может быть обусловлено или химическими свойствами данной системы, или добавлением электролита, или старением структуры.

Коагуляционные структуры, как правило, тиксотропны. Под действием внешних сил они разрушаются, а после снятия нагрузки вновь восстанавливаются в течение некоторого времени. При действии нагрузки, не вызывающей разрушения, коагуляционные структуры обнаруживают два вида высокоэластичной деформации: быструю (время релаксации возникающих напряжений составляет $10^{-3} - 10^{-2}$ с) и медленную (время релаксации находится в пределах $10^2 - 10^3$ с).

Наряду с коагуляционным структурообразованием в золях возможно образование прочных конденсационно-кристаллизационных структур в процессах отверждения минеральных вяжущих веществ и в растворах высокополимеров. Срастание и переплетение кристаллов новой фазы в процессе ее образования из достаточно концентрированного раствора составляет основу процесса твердения в строительных вяжущих материалах (бетон, цемент). Прочность конденсационно-кристаллизационных структур выше коагуляционных на порядок и более. В отличие от последних, они не тиксотропны и разрушаются необратимо.

В коллоидных системах с жидкофазной дисперсионной средой частицы, образующие структуру, связаны между собой близкодействующими межмолекулярными силами притяжения, поэтому полученные структуры часто обладают малой прочностью и сравнительно легко разрушаются. Для многих коагуляционно структурированных систем характерно явление тиксотропии. Как указывалось выше, оно заключается в том, что структура, разрушаясь при энергичном механическом воздействии (взбалтывание, перемешивание), вновь восстанавливает-

ся с течением времени. Сущность тиксотропии заключается в обратимых переходах золя в гель и обратно:

гелеобразование →
Золь ⇌ гель.
← пептизация

Образовавшийся гель может быть снова переведен в золь при добавлении к нему электролита-стабилизатора мицеллярной структуры. Этот процесс называется *пептизацией*. Ионы стабилизатора, адсорбируясь на поверхности дисперсных частиц, восстанавливают двойной электрический слой в мицеллах, между частицами возникает электростатическое отталкивание и система переходит в жидкое состояние.

Структурированные системы разделяют на структурированные (неньютоновские) жидкости и твердообразные тела, течение которых наступает только при наложении определенного напряжения (предельное напряжение сдвига). Структурированные жидкости не подчиняются уравнению Пуазейля (36), выражающему течение жидкости по капилляру вискозиметра в ламинарном режиме:

$$\omega/\tau = KP/\eta, \quad (36)$$

где ω/τ — объемная скорость течения жидкости;

K — константа вискозиметра.

Течение структурированных тиксотропных систем подчиняется закону Бингама:

$$P = P_0 + \eta' \varepsilon^*, \quad (37)$$

где P_0 — предельное напряжение сдвига, при котором начинается течение материала;

η' — пластическая вязкость системы в условиях $P > P_0$, (вязкость полностью разрушенной структуры). Это уравнение показывает, что течение структурированных жидкостей начинается только после полного разрушения структуры, т.е. напряжение сдвига P , необходимое для течения, должно быть больше предела текучести P_0 : $P > P_0$. Для систем, не имеющих

пространственной структуры, $P_0=0$ и уравнение Бингама превращается в уравнение Ньютона (35).

Подробный анализ реологических свойств дисперсных систем и обращение закономерностей течения структурированных систем даны в работах отечественных ученых: Ребиндера, Трапезникова, Щукина, Воларовича, Бартенева. Ими было показано, что реологические свойства зависят от степени старения структуры дисперсной фазы.

Физико-химическая механика дисперсных структур твердых материалов

Ребиндером и учеными его школы создано новое научное направление в коллоидной химии — *физико-химическая механика дисперсных структур*. Его теоретической задачей является изучение механизмов образования коагуляционных и конденсационно-кристаллизационных структур твердых тел различного химического состава и отличающихся разными физико-механическими свойствами, а также исследования процессов их деформации и разрушения. Практическая цель физико-химической механики — получение твердых тел разнообразного назначения: строительных материалов (бетонов, керамики, металлокерамики, материалов на основе полимеров) с заданными физико-механическими свойствами и структурой, управление механическими свойствами дисперсных структур и твердых тел в процессах их обработки или диспергирования.

Основополагающие тезисы физико-химической механики дисперсных структур были сформулированы и развиты в институте физической химии РАН и на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова П.А. Ребиндером и сотрудниками его школы: Е.Д. Щукиным, Е.А. Амелиной, Е.Е. Сегаловой, А.И. Бессоновым и др. В дальнейшем это новое научное направление было дополнено теоретическими и экспериментальными исследованиями в области диффузии и растекания атомов и молекул на поверхности дисперсных частиц в процессах прессования и спекания порошковых материалов.

Физико-химическая механика дисперсных структур — это раздел физической химии, направленный на изучение функциональных связей между потребительскими свойствами различных материалов (цементов, керамики, металлов, сплавов, ситаллов, сорбентов, катализаторов, гранулированных удобрений и др.) и их реальной структурой. Основные положения теории физико-химической механики дисперсных структур заключаются в следующем:

- прочность капиллярно-пористого тела с тонкодисперсной структурой определяется не столько прочностью самих дисперсных частиц, образующих тело, сколько прочностными характеристиками индивидуальных контактов между ними;
- с достаточным приближением прочность такого тела можно считать пропорциональной числу контактов в единице площади контактного сечения и средней величине их прочности;
- число контактов определяется размерами первичных частиц и способом их упаковки;
- крупные поры уменьшают число контактов в контактном сечении, они являются концентраторами напряжений и резко снижают прочность тела;
- пористые тела характеризуются определенным распределением внутренних напряжений, возникающих в процессе их получения и снижающих их прочность;
- прочность индивидуальных контактов зависит от их площади сечения и энергии кристаллической решетки.

По мнению Ребиндера, энергия связи дисперсных частиц зависит от вида контактов их друг с другом. Он рассматривал три основных вида контактов в дисперсных системах.

1. Весьма слабые точечные контакты со связью, обусловленной, как правило, ван-дер-ваальсовыми силами межмолекулярного взаимодействия с участием поверхностных электрических зарядов и явлений поляризации поверхностных атомов и молекул, действующей в соответствии с законом Кулона. Малая прочность этих контактов обусловлена незначительной площадью их сечения.

2. Коагуляционные контакты, при которых связь между частицами осуществляется через прослойку дисперсионной среды (например, воды) и характеризуется сравнительно слабыми силами капиллярного взаимодействия в соответствии с уравнением Лапласа.

3. Прочные фазовые контакты, образующиеся в результате формирования поликристаллической структуры между частицами в области касания дисперсных частиц двумя путями. Во-первых, оно обусловлено кристаллизацией солей из жидких пленок коагуляционных контактов вследствие испарения растворителя. Во-вторых, — поверхностной диффузией гидратированных ионов и молекул из выпуклых участков поверхности частиц в углубления, поскольку этот процесс приводит к снижению удельной поверхности дисперсной системы и снижению свободной энергии в соответствии с требованиями второго закона термодинамики. С этой точки зрения, процесс твердения материалов рассматривается как процесс трансформации коагуляционных контактов в фазовые сцепления дисперсных частиц.

Прочность фазовых контактов в большой степени зависит от ряда факторов и, в первую очередь, от типа кристаллизационной структуры. В литературе рассматриваются следующие типы структур: C_1 — *прилловая структура*, которая формируется при охлаждении расплава ниже температуры плавления, например, при кристаллизации капель расплава в гравитационном режиме; C_2 — *крупнопористая зернистая структура*, представленная слившимися друзьями более мелких частиц; C_3 — *плотная зернистая структура*, формирующаяся при прессовании, уплотнении или спекании обезвоженных порошков; C_4 — *слоистая структура*, получаемая, в частности, при гранулировании порошковидных материалов в кипящем слое или в грануляторах-сферодайзерах при разбрызгивании пульпы с одновременной сушкой при достаточно высоких температурах.

Многочисленные экспериментальные исследования показали, что прочность кристаллизационных дисперсных структур зависит от величины удельной поверхности образцов, среднего радиуса пор, суммарного объема пор и пористости этих структур. Эти характеристики представлены в табл. 4. Как показали

прецизионные исследования, усредненные данные прочности различных структур находятся в точно соблюдаемой линейной зависимости от типа структуры.

Таблица 4

Пористость и прочность связнодисперсных структур

Тип структуры	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{мм}^3/\text{г}$	Пористость, %	Эквивалентный радиус пор, мкм	Прочность структуры, МПа
C_1	~0.4	~0.8	~10	~0.6	0.6 – 2.5
C_2	1.0 – 1.2	0.2 – 0.4	20 – 30	0.2 – 1.0	1.5 – 4.5
C_3	0.6 – 1.0	0.05 – 0.06	~5	0.01 – 0.3	4.5 – 7
C_4	0.4 – 0.6	~0.20	12 – 22	0.07 – 0.35	8 – 10

Вязкость газообразных и жидкофазных систем

Под термином «вязкость» понимают характеристику вещества, обратную его текучести. Вязкость – это величина сопротивления тела его деформации, в том числе и самопроизвольному течению тела, она подобна силе трения при движении физических тел.

Вязкость является одной из наиболее важных характеристик любых жидких и газовых фаз (не только гетерогенных дисперсных систем, но и однокомпонентных жидкостей или их смесей). Она определяет сопротивление сдвигу в процессах движения потоков под действием внешних сил. Её можно представить себе как аналог силы трения при движении твердых тел в окружающей среде.

В предыдущих разделах мы рассматривали системы, находящиеся в состоянии равновесия, когда их усредненные параметры состояния (средняя кинетическая энергия молекул, средняя скорость их движения и др.) оставались постоянными во времени. Теперь рассмотрим случай неравновесной системы, в которой совершается работа, в частности, работа переноса газа или жидкости в трубопроводе. Такие случаи встречаются прак-

тически в любой химико-технологической системе, поскольку химические реакции, протекающие в потоке, – это наиболее технологичные и экономичные варианты организации производственного процесса.

Движущей силой массопереноса газа или жидкости по трубе является разность давлений на входе и выходе из трубопровода. При постоянных значениях температуры и плотности вещества скорость потока и, следовательно, работа, совершаемая насосом, кроме всего прочего, зависят от химической природы потока. Это означает, что различные газовые и жидкие фазы имеют определенное свойство, называемое *динамической вязкостью*, характеризующее процесс массопереноса. Количественно динамическая вязкость измеряется в системе СГС в пуазах (П). В системе СИ: $1\text{П} = \text{з}/(\text{см} \cdot \text{с}) = 0.1 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2 = 0.1 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Исследования вязкости коллоидных растворов и других свободно дисперсных структур привели к выводу, что коллоидные структуры имеют, как правило, значительно большую величину вязкости по сравнению с истинными растворами и чистыми растворителями. Это связано с особенностями структуры дисперсных систем.

Прежде чем перейти к рассмотрению вязкости коллоидных систем, остановимся подробнее на самом понятии вязкости любых газовых и жидких систем как одно компонентных, так и много компонентных и гетерогенных структурированных жидкостей и газов.

В простейшей физической модели течение газа в трубе рассматривают в виде набора ламинарных струй, толщину которых примем пренебрежительно малой. Слои, примыкающие непосредственно к стенкам трубопровода, в большинстве случаев, остаются неподвижными в результате взаимного притяжения молекул газа и материала поверхности трубы. По мере удаления струи от стенки скорость потока возрастает, так что вдоль оси z , перпендикулярной направлению потока, возникает некоторый градиент его скорости $\frac{d\omega}{dz}$. Рассмотрим два слоя на расстоянии друг от друга λ – средней длины свободного пробега молекул между их столкновениями. Скорости движения сло-

ев обозначим символами: ω и $(\omega + \lambda \cdot \frac{d\omega}{dz})$. Кроме движения молекул газа в направлении оси x имеется еще хаотичное движение частиц в перпендикулярном ему направлении z . При переходе некоторого количества молекул из более быстрого в более медленный слой эти молекулы переносят в последний дополнительное количество движения. Тем самым, они увеличивают скорость течения медленного слоя. Наоборот, при переходе молекул из более медленного слоя в более быструю струю она замедляется. Вследствие этого между слоями возникает трение, которое и создает вязкость газа. Чтобы поддерживать градиент скорости на некотором уровне, необходимо приложить внешнюю силу F , направленную к движению струи вдоль оси x . Эта сила должна быть пропорциональна площади поверхности границы между слоями «s» и градиенту скорости в направлении, перпендикулярном направлению движения потока газа:

$$F = \eta \cdot s \cdot \frac{d\omega}{dz}, \quad (38)$$

где η – коэффициент пропорциональности, называемый *динамической вязкостью* или просто *вязкостью*.

В молекулярной физике выводятся следующие уравнения вязкости газов:

$$\eta = \frac{1}{2} \cdot m \lambda \frac{N}{V} \quad \varpi = \frac{1}{2} m \lambda \rho \varpi, \quad (39)$$

где m – масса отдельных молекул газа;

N – число молекул в заданном объеме газа V ;

ϖ – средняя скорость движения молекул;

ρ – плотность газа.

Длина свободного пробега молекул идеального газа λ между двумя соударениями зависит от скорости их движения и числа соударений z . Число соударений одной молекулы за одну секунду равно:

$$z_1 = \sqrt{2} \rho \pi d^2 \varpi, \quad \lambda = \frac{\varpi}{z_1} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi d^2 \rho}, \quad (40)$$

где d – средний диаметр молекулы;

ϖ – средняя скорость поступательного движения молекул.

Подставим эту формулу в уравнение (39). Тогда:

$$\eta = \frac{m \cdot \varpi}{2\sqrt{2} \cdot \pi d^2}. \quad (41)$$

В соответствии с уравнением (41) при постоянной температуре (и, следовательно, при постоянной кинетической энергии молекул и, соответственно, постоянной средней скорости их движения) вязкость в явном виде не зависит от плотности газа $\rho = \frac{N}{V}$. Однако в реальных условиях плотность газа оказывает большое влияние на скорость движения молекул и на вязкость газа. Это связано с резким увеличением ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул. Чтобы абстрагироваться от этой зависимости, в технике часто пользуются так называемой *кинематической вязкостью* $\eta_k = \eta / \rho$. Единицей измерения кинематической вязкости является 1 стокс ($1 \text{ Ст} = 1 \text{ см}^2/\text{с}$). В системе СИ единица измерения кинематической вязкости: $1 \text{ м}^2/\text{с} = 10^4 \text{ Ст}$.

Вязкость газов является важной технической характеристикой технологических систем. От её величины зависит характер течения потока газа: ламинарное или турбулентное; интенсивность конвекционных потоков при перемешивании сред; скорости адсорбции, абсорбции, адгезии и других процессов, связанных с движением газов и жидкостей в гетерогенных системах. Данные о вязкости необходимы при определении мощности насосов, вентиляторов, компрессоров и другой газодинамической аппаратуры. Для примера ниже приводятся значения динамической вязкости некоторых газов, паров и жидкостей (в миллипуазах – мП).

Рассмотрим теперь подробнее вязкость жидкостей. Она подчиняется тем же закономерностям, что и газов.

Таблица 5

Динамическая вязкость газов, паров и жидкостей в мП при 293 К

Газы и пары		Жидкости	
1	2	3	4
Воздух	0,1796	Апетон	3,16 (298 К)
CH ₄	0,1077	Бензол	6,52
CO ₂	0,1448	CCl ₄	9,69

Продолжение табл. 5

1	2	3	4
H ₂	0,0871	Этанол	12,00
He	0,1943	Этиловый эфир	2,33
N ₂	0,1734	Глицерин	14,9 10 ³
H ₂ O	0,0926	Ртуть	15,54
NH ₃	0,0970	Вода	10,10

Вернемся к рассмотрению движения жидкости по трубопроводу радиусом R и длиной L под давлением P по модели, характеризуемой уравнением (38). Мысленно выделим в потоке жидкости два концентрических цилиндра радиусом r и $(r+dr)$. Уравнение (38) для этого случая запишется в следующем виде:

$$F = -\eta (2\pi r L) \cdot \frac{d\omega}{dr}, \quad (42)$$

где F – сила трения между слоями жидкости,двигающихся в указанных цилиндрах. Знак минус в этом уравнении обусловлен тем, что скорость движения жидкости уменьшается с ростом величины r , и, следовательно, производная $\frac{d\omega}{dr}$ – отрицательна.

Для стационарного потока сила трения должна уравновешиваться движущей силой потока. Последняя равна произведению давления P на площадь сечения потока (πr^2). Подставляя эти значения в (42), получаем следующее дифференциальное уравнение:

$$d\omega = - \frac{P}{2\eta L} \cdot r dr. \quad (43)$$

Интегрируя это выражение в пределах от $\omega = 0$, при $r = R$ до $\omega = \omega$ при $r = r$ получаем формулу:

$$\omega = \frac{P}{2\eta L} (R^2 - r^2), \quad (44)$$

где ω – линейная скорость струи потока на расстоянии r от центра струи. Средняя объемная скорость всего потока $\bar{\omega}_n = \frac{V}{\tau}$ (V – полный объем жидкости, проходящий через сечение потока в течение времени $\Delta\tau = l$ с) определяется уравнением:

$$\bar{\omega}_n = \int_0^R \omega (2\pi r dr) = \frac{2\pi P}{4\eta L} \int_0^R (R^2 - r^2) r dr = \frac{\pi P R^4}{8\eta L} = \frac{s_{mp}^2}{8\pi\eta L} P. \quad (45)$$

В этом уравнении величина s_{mp} – это площадь сечения трубопровода, а давление P – движущая сила потока, равная разности гидравлических давлений на входе и выходе из трубы: $P = \Delta p = p_{ex} - p_{вых}$.

Уравнение (45), известное как закон Пуазейля, применимо как для жидкостей, так и для газов. Следует обратить внимание на высокую чувствительность скорости потока к площади сечения трубопровода. При постоянном значении Δp уменьшение величины s_{mp} на 10% приводит к снижению скорости потока на ~25%. В химическом производстве весьма часто приходится сталкиваться с явлениями снижения величины s_{mp} вследствие оседания нерастворимых механических примесей (так называемого *гарнисажа*), образования накипи, частичного разрушения структуры катализаторов и адсорбентов и т.п.). Это приводит к существенным экономическим потерям и снижению производительности оборудования.

Необходимо иметь в виду, что уравнения (44, 45) выполняются только для *ламинарного потока*, когда траектория движения молекул в потоке параллельна стенкам трубопровода, а струи жидкости (или, соответственно, газа),двигающиеся с разной линейной скоростью, параллельны друг другу. Такой характер течения жидкостей и газов происходит при небольших диаметрах и малых скоростях потока. В противном случае поток становится *турбулентным*: в траектории потока возникают завихрения и воронки, при этом система интенсивно перемешивается. Важным условием, определяющим ламинарный или турбулентный характер течения газов и жидкостей, является безразмерный критерий Рейнольдса Re :

$$Re = \frac{2R\bar{\omega}\rho}{\eta}, \quad (46)$$

где R – радиус трубопровода;

ρ – плотность вещества.

Если $Re < 2000$, то поток имеет ламинарный характер течения, если $Re > 3500$, то – турбулентный, в области промежуточ-

ных значений $Re = 2000 - 3500$ поток может быть как ламинарным, так и турбулентным, и этот вопрос должен быть решен экспериментально.

В отличие от газов вязкость большинства жидкостей с ростом температуры уменьшается. Это объясняется особенностями их молекулярной структуры, которые приводят к тому, что процесс течения жидкости характеризуется определенной энергией активации. Поскольку скорость самопроизвольного течения жидкости экспоненциально зависит от энергии активации этого процесса, постольку влияние температуры на вязкость может быть весьма существенным.

Вязкость дисперсных систем зависит от концентрации дисперсной фазы и прочности образующейся структуры. В области малых концентраций в неструктурированных системах их вязкость мало отличается от вязкости чистого растворителя. Зависимость вязкости разбавленных суспензий, зелей и разбавленных растворов высокополимеров от их концентрации выражается уравнением Эйнштейна:

$$\eta_{уд} = \alpha \varphi, \quad (47)$$

где $\eta_{уд} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ — так называемая удельная вязкость;

η и η_0 — вязкости зеля и дисперсионной среды, соответственно;

φ — объемная концентрация вещества;

α — коэффициент формы, для сферических частиц $\alpha = 2,5$.

Для определения величины $\eta_{уд}$ можно использовать метод капиллярного вискозиметра Оствальда или метод падающих шариков (для сред с большей вязкостью).

Уравнение (47) показывает, что между объемной концентрацией вещества в растворе и удельной вязкостью раствора существует линейная зависимость. При достижении определенного уровня концентрации она нарушается, и вязкость коллоидной системы (раствора высокополимера) начинает быстро нарастать. Используют также понятие приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$. Она зависит от концентрации раствора:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + K[\eta]^2 c, \quad (48)$$

где $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_{уд}}{c} \right]$ — характеристическая или постоянная вязкость.

Таким образом, постоянная вязкость $[\eta]$ при данной температуре не зависит от концентрации и является характеристикой системы. Обычно ее используют для характеристики свойств высокомолекулярных систем. В соответствии с уравнением Марка — Гувинка:

$$[\eta] = \chi M^k, \quad (49)$$

ее величина зависит от молекулярной массы растворенного высокополимера M . Это уравнение справедливо для разбавленных растворов полимеров; k — константа уравнения, характеризующая гибкость цепей макромолекул в растворе; χ — константа уравнения. Значения k и χ обычно находят на основании точного определения $[\eta]$ и M другими методами.

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОГО ЗАДАНИЯ

1. Что надо понимать под терминами «реология» и «реологические свойства дисперсных систем»?
2. Что такое структурированные системы?
3. Что такое коагуляционное структурообразование? Для каких систем оно характерно?
4. Что такое конденсационно-кристаллизационное структурообразование? Для каких систем оно характерно?
5. Что представляет собой процесс тиксотропии? Для каких систем он характерен?
6. Что такое процесс пептизации? Каков его механизм?
7. Могут ли конденсационно-кристаллизационные структуры быть тиксотропными? Обоснуйте ответ исходя из механизма деформации этих систем.
8. Что такое динамическая и кинематическая вязкости газов и жидкостей? Чем они отличаются и в каких единицах вычисляются?

ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Аэрозоли и аэрогели

Системы с газообразной дисперсионной средой называются аэрозолями или аэрогелями. К ним относятся думы и туманы. К этой группе дисперсных систем следует отнести также и пыли в воздушной среде и тонко диспергированные порошки.

Аэрозоли и аэрогели полидисперсны: в табачном дыме частицы имеют размеры от $2 \cdot 10^{-1}$ до 1 мкм ; в тумане H_2SO_4 – от 0.5 до 5 мкм ; в слоистых облаках капли воды – от 4 до 10 мкм и крупнее. В среднем дисперсность аэрозолей составляет – от 10 до 10^{-1} мкм .

Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей специфичны и определяются особенностями газообразной среды. Частицы аэрозолей находятся в интенсивном броуновском движении, для них характерна большая скорость диффузии, что связано с малой вязкостью газообразной среды и благоприятствует их седиментационной устойчивости.

Аэрозоли, так же как и другие дисперсные системы, рассеивают и поглощают свет. Рассеивание света в них подчиняется закону Рэлея и зависит от размеров частиц. Аэрозоли обладают только седиментационной устойчивостью, агрегативной устойчивостью они не обладают, и каждое столкновение их частиц приводит к слипанию. Частицы аэрозолей или совсем не имеют заряда, или он очень мал. В определенных условиях частицы аэрозоля способны адсорбировать своей поверхностью заряды из окружающей среды; на этом основано действие электрофильтров для запыленного воздуха.

К аэрогелям можно отнести и порошки. Порошки – это и минеральные пигменты, используемые для производства красок, и наполнители для резины и пластмасс, и абразивы, и пищевые порошки (мука, какао, шоколад и др.), и парфюмерные (зубной порошок, пудра), строительные (глина, песок, цемент), металлические диспергированные материалы (например, губчатая платина), природные вещества, составляющие грунт и

9. Что такое удельная и характеристическая вязкость? Для каких систем они используются?
10. От каких параметров зависит средняя скорость движения жидкости по трубопроводу? Напишите уравнение Пуазейля и проанализируйте его.
11. Напишите уравнение Эйнштейна для вязкости дисперсных систем. Укажите границы его применимости.
12. Какие системы называют нормально вязкими? Напишите уравнение Ньютона для течения жидкостей. Как вязкость жидкостей зависит от приложенного напряжения?
13. Как влияет концентрация дисперсной фазы на процесс структурирования системы?
14. Чем отличаются зависимости вязкости газовых и жидких систем от температуры? Чем объясняется это различие?
15. Напишите уравнение Бингама для пластического течения. Какие системы подчиняются ему? Что такое предельное напряжение сдвига по Бингаму?
16. Зависит ли вязкость текущей жидкости от приложенного к ней напряжения? Начертите кривые: вязкость – напряжение для нормально вязкой и структурированной систем.
17. Начертите реологические кривые в координатах скорость течения – напряжение для нормально вязкой и структурированной жидкостей. Отметьте на графике p_m максимальный предел текучести. При каких напряжениях вязкость жидкости имеет наибольшее значение?
18. Охарактеризуйте типы структур, возникающих в дисперсных системах. Приведите примеры.
19. Что такое физико-химическая механика дисперсных структур?
20. Какие типы структуры образуются в кристаллизационных дисперсных системах? Как они отличаются по прочности?

почву, и др. Порошки можно рассматривать как коагулировавшие и образовавшие осадок (аэрогель) аэрозоли.

Пены

Пены – грубодисперсные системы типа газ-жидкость, где газ является дисперсной фазой, а жидкость – дисперсионной средой. Для получения устойчивых пен необходимы эффективные стабилизаторы – пенообразователи, как правило, это ПАВ: спирты, жирные кислоты, мыла и мылоподобные вещества, а также высокомолекулярные соединения, способные образовывать на границе раздела прочные пленки.

Устойчивость пенных фаз определяется временем их существования, она зависит от структурно-механических свойств пленок, разделяющих пузырьки газа. Если эти пленки способны отвердеть, то можно получить твердые пены, безгранично устойчивые по времени. Пены могут быть стабилизированы порошками. В этом заключается причина вспенивания воды в котлах и аппаратах, покрытых накипью (осадками карбонатов кальция и магния). Частицы накипи, отрываясь, образуют в водной среде суспензию, стабилизирующую пузырьки пены. Пены широко используют в технике обогащения руд (процесс пенной флотации).

Пены можно разрушать механическим путем, нагреванием, а также применением специальных веществ – пеногасителей. Пеногасители – это поверхностно-активные вещества, не образующие на поверхности пузырьков пены стабильных пленок. Адсорбируясь они вытесняют стабилизатор и пена гаснет. В качестве пеногасителей используются минеральные масла, низкомолекулярные спирты и кислоты.

Пенообразование используют в производстве различных строительных и теплоизоляционных материалов (пенобетон, пеностекло), пластических масс (пенопласты, пенорезина), при обогащении полезных ископаемых (пенная флотация), при стирке, при тушении пожаров. Часто пенообразование затрудняет технологические процессы вследствие уменьшения объема реакционного пространства в реакторах, при торможении

процессов упаривании жидкостей, снижает коэффициент полезного действия паровых котлов и т. д.

Эмульсии

Природные эмульсии – это молоко, сырая нефть, млечный сок каучукового дерева и многое другое. Синтетические эмульсии – маргарины, медицинские препараты (синтомициновая эмульсия, эмульсия тетрациклина), некоторые смазки (эмульсоры).

Разбавленные эмульсии (содержание дисперсной фазы до 0,1%) относительно устойчивы без введения эмульгатора. Устойчивость концентрированных эмульсий достигается введением эмульгатора. Эмульгатор должен быть поверхностно-активным веществом и обеспечивать структурно-механическую стабилизацию, т. е. на поверхности капелек должен образовываться механически прочный, гелеобразный слой адсорбированных молекул. Тип концентрированной эмульсии определяется эмульгатором: среда, в которой растворяется эмульгатор, будет дисперсионной средой. Например, в воде растворяются белки, крахмал, мыла щелочных металлов, сапонин, образуя прямые эмульсии *м/в* (масло в воде). Для обратных эмульсий *в/м* (вода в масле) эмульгатором будут мыла тяжелых металлов, некоторые смолы, каучук. Замена эмульгатора может привести к обращению фаз эмульсии, эмульсия *м/в* превратится в эмульсию *в/м*. Эмульсии могут быть стабилизированы твердыми порошками. Выбор порошка-стабилизатора определяется смачиванием: он должен смачиваться дисперсионной средой. Порошки, применяемые для стабилизации, должны быть очень тонкими (размер частиц значительно меньше размеров капелек эмульсии). Ребиндер назвал порошки-стабилизаторы "броннирующими эмульгаторами", так как частицы твердой фазы создают как бы броню на поверхности капелек, защищающую ее от слияния с другими подобными капельками. Эта броня, по-видимому, не монослойна, а состоит из нескольких слоев.

Эмульсии получают обычно механическим диспергированием дисперсной фазы в дисперсионной среде в присутствии эмульгатора. Для этого используют специальные аппараты –

эмульгаторы, миксеры, коллоидные мельницы, ультразвук. Можно получить эмульсии в результате самопроизвольного эмульгирования, которое наблюдается при снижении межфазного натяжения до очень малого значения при введении эмульгатора.

Эмульсии разрушают центрифугированием, фильтрованием, электрофорезом, нагревом или введением дезэмульгаторов – поверхностно-активных веществ, которые вытесняют из адсорбционного слоя эмульгатор, но не способные стабилизировать эмульсию. Синтетические эмульсии широко применяют в сельском хозяйстве (эмульсии гербицидов и фунгицидов), в строительстве, при получении полимеров (синтетические латексы) и их переработке в изделия, в пищевой и фармацевтической промышленности.

Суспензии

Суспензии – микрогетерогенные системы, в которых дисперсная фаза твердая, а дисперсионная среда жидкая. При большом содержании твердой фазы образуются концентрированные суспензии. Они получаются в результате получения из разбавленных суспензий при упаривании растворителя или при растирании порошков с жидкостями. Концентрированные суспензии способны структурироваться в виде тестообразной пластичной массы – паст. Структура таких суспензий со временем упрочняется, при высыхании они превращаются в твердую массу. Это явление широко используют в строительной технике (например, в производстве кирпичей и строительных материалов на основе вяжущих веществ), при приготовлении теста в хлебопечении, при производстве грунтовых работ и т. д.

Основу лакокрасочной и полиграфической промышленности составляют органосуспензии, их используют при приготовлении различного сорта смазок.

Твердые золи

К классу твердых золь относятся цветные стекла, сплавы, твердые эмульсии, пленки с наполнителями, некоторые при-

родные минералы. В этих системах твердые или жидкие частицы коллоидной дисперсности распределены в твердой дисперсионной среде. В промышленности и строительстве широко используются твердые пены органического и неорганического происхождения – пенопласт, пенобетон, пенополиуретан, пеностекло, пемза (природная твердая пена и др.).

Коллоидные поверхностно-активные вещества

В курсе коллоидной химии изучаются свойства коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ). К ним относятся растворы мыл и синтетических моющих средств, а также некоторых красителей. Коллоидная природа этих веществ проявляется в том, что они находятся в растворе одновременно в виде молекул и мицелл. Между молекулярной и коллоидно-диспергированной частями существует равновесие, которое в зависимости от температурных и концентрационных условий может быть сдвинуто в ту или иную сторону.

Водорастворимые коллоидные ПАВ могут быть ионогенными и неионогенными. Ионогенные ПАВ: анионактивные – диссоциируя в воде, отщепляют большой по размерам анион и катион молекулярных размеров; катионактивные – отщепляют большой катион и анион размеров молекулы. Анионактивные и катионактивные ПАВ применяются как стабилизаторы латексов, эмульсий, пен, суспензий и как моющие препараты. Катионактивные применяются как дезинфицирующие и бактерицидные вещества, анионактивные – как наполнители и выравниватели при крашении.

Неионогенные водорастворимые ПАВ имеют большое распространение в качестве моющих веществ. Наибольшее количество неионогенных моющих веществ производится на основе окиси этилена или окиси пропилена. Синтетические моющие средства широко применяются в быту и технике. Они могут быть сложными композициями из нескольких моющих веществ. В состав моющих средств обязательно включают активные добавки – минеральные соли, карбоксилметилцеллюлозу, каолин, диоксид титана, отбеливатели, соду. Применение син-

тетических моющих средств экономит значительное количество природного жирового сырья. Употребление синтетических моющих средств позволяет пользоваться жесткой водой, кислотность среды не влияет на их действие. Исходным сырьем для получения синтетических моющих веществ служат органические природные вещества (нефть, горючие сланцы).

Особенностью растворов коллоидных ПАВ является их способность образовывать лиофильные, агрегативно устойчивые, двухфазные, термодинамические равновесные системы. При этом дифильные молекулы образуют ассоциаты (мицеллы) коллоидных размеров. Характер ориентации дифильных молекул определяется полярностью дисперсионной среды. Число молекул в одной мицелле (ассоциате) — число агрегации, зависит от природы ПАВ и растворителя. При достаточно большой концентрации система становится мицеллярной. Эта концентрация носит название *критической концентрации мицеллообразования* (ККМ). Методы определения ККМ многочисленны. Мицеллообразование протекает самопроизвольно с уменьшением свободной энергии системы и является обратимым процессом.

Поверхностно-активные вещества способны к мицеллообразованию только при определенном соотношении гидрофильных свойств молекул, которые определяются природой и количеством полярных групп и гидрофобных липофильных свойств, зависящих от длины углеводородного радикала.

Оптимальный баланс свойств (гидрофильно-липофильный баланс — ГЛБ) наблюдается у молекул поверхностно-активных веществ, у которых полярные группы связаны с развитыми углеводородными радикалами. Нарушение ГЛБ в ту или иную сторону делает мицеллообразование невозможным. Например, для мыл жирных кислот ГЛБ будет оптимальным при содержании в цепи 15 — 18 углеводородных атомов.

Мицеллярные растворы ПАВ рассматривают как термодинамически устойчивые лиофильные коллоидные системы, к которым применимо правило фаз. Для таких растворов можно рассчитать тепловой эффект и энтропию мицеллообразования. Тепловой эффект мицеллообразования рассчитывают по уравнению, аналогичному уравнению Клапейрона-Клаузиуса:

$$\ln C_{KKM} = \frac{\Delta H}{RT} + const,$$

где C_{KKM} — критическая концентрация мицеллообразования, моль/л;

ΔH — тепловой эффект (энтальпия) мицеллообразования.

График зависимости $\{\ln C_{KKM} / \frac{1}{T}\}$ выражается прямой, тангенс угла наклона которой равен $\Delta H/R$, отсюда легко найти ΔH .

Так как при C_{KKM} в растворе существует равновесие между молекулами и мицеллами поверхностно-активного вещества, энтропию мицеллообразования можно вычислить по уравнению:

$$\Delta S = \Delta H/T.$$

Известно, что концентрированные водные мыльные растворы могут не только эмульгировать, но и растворять значительные количества нерастворимых в воде органических жидкостей, образуя при этом оптически прозрачные растворы. Широкое внедрение эмульсионной полимеризации привлекло внимание ученых к этому явлению. Солюбилизация — самопроизвольное растворение органических веществ, нерастворимых в воде, в водных растворах ПАВ. Количество органической жидкости, перешедшее в раствор, зависит от концентрации мыла. Процесс солюбилизации коллоидными ПАВ происходит путем захвата молекул органического вещества внутрь мицеллы, между углеводородными радикалами. Эффект солюбилизации замечен уже при незначительных концентрациях коллоидного ПАВ (порядка 0,1%). Существуют олеорастворимые ПАВ, например, мыла щелочноземельных и тяжелых металлов. Они обладают способностью стабилизировать суспензии и золи в неполярных средах.

Растворы высокомолекулярных веществ

В курсе коллоидной химии изучают некоторые свойства растворов высокомолекулярных соединений (ВМС), аналогичные свойствам коллоидных систем. Большие размеры молекул ВМС и взаимодействие между ними при больших концентра-

циях придают их растворам некоторые свойства, аналогичные свойствам коллоидных систем (вязкость, способность к набуханию, застудневание, тиксотропия). Растворение высокомолекулярных соединений происходит самопроизвольно и обратимо с уменьшением свободной энергии. При этом образуются термодинамически устойчивые системы, к которым применимо правило фаз Гиббса. Так как в большинстве случаев ВМС при комнатной температуре имеют структуру жидкости, то процесс набухания и растворения принято рассматривать как процессы смешения двух жидкостей: низкомолекулярной и высокомолекулярной. Объем образца высокополимера при набухании может увеличиться до 1000–1500%. Причина набухания – взаимная диффузия молекул полимера и мономера, при этом молекулы мономера (растворителя) проникают между молекулами высокомолекулярного соединения.

Важнейшая характеристика полимера – его молекулярная масса, для определения которой можно применить: вискозиметрический метод – по уравнению (49): $[\eta] = \chi M^k$; осмометрический метод – по уравнению:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + bc, \quad (50)$$

где π/c – приведенное осмотическое давление;

b – константа уравнения, характеризующая взаимодействие молекул полимера со средой; оптический метод Дебая, основанный на измерении мутности разбавленных растворов высокомолекулярных соединений и ПАВ:

$$\frac{k}{\phi} = \frac{1}{M} + 2bc, \quad (51)$$

где ϕ – мутность раствора;

c – его концентрация;

k и b – константы уравнения.

Некоторые высокомолекулярные соединения содержат ионогенные группы: белки, ионообменные смолы, некоторые красители, растворимый крахмал, гуммиарабик, агар-агар. Такие соединения называются полиэлектролитами. Полиэлектролиты в растворах способны распадаться на ионы. Наиболее

изучены свойства водных растворов белков. При растворении белков в воде происходит ионизация. Белковые молекулы содержат одновременно кислотные ($-\text{COOH}$) и основные ($-\text{NH}_2$) группы и проявляют свойства амфотерных соединений.

В зависимости от pH раствора белки образуют макроионы, заряженные положительно в кислой среде или отрицательно – в щелочной среде. Состояние молекулы белка, при котором количество ионизированных основных групп равно количеству ионизированных кислотных, называется изоэлектрическим. В этом состоянии макромолекула белка сворачивается в клубок. Заряды макроионов белков, а также других полиэлектролитов, зависят не только от pH среды, но и от присутствия в растворе низкомолекулярных электролитов.

При набухании твердых высокополимеров происходит структурообразование. Набухание высокополимера происходит в такой последовательности: твердый высокополимер → студень → структурированный раствор → молекулярный раствор. Таким образом, структурированная система составляет один из этапов растворения твердого высокополимера. В растворах высокополимеров при их достаточной концентрации образование структур идет в зависимости от времени, приводя, во многих случаях, к застудневанию. Понижение температуры благоприятствует структурообразованию. Студень полимера со временем обычно претерпевает синерезис, разделяясь на две фазы: на раствор высокомолекулярного вещества в растворителе и раствор растворителя в полимере.

Наряду с растворами высокомолекулярных соединений существуют их дисперсии в водных и водно-органических средах. Дисперсии высокомолекулярных веществ получают при механическом дроблении в присутствии стабилизаторов (например, на вальцах), изменением состава среды, за счет агрегации макромолекул, при эмульсионной полимеризации (синтетические латексы). Дисперсии полимеров представляют собой лиофобные коллоидные системы, они агрегативно устойчивы только в присутствии поверхностно-активных веществ.

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОГО ЗАДАНИЯ

1. Какие системы называются аэрозолями и аэрогелями? Каковы особенности их агрегативной и кинетической устойчивости? Каковы оптические свойства аэрозолей?
2. Каков механизм стабилизации эмульсий поверхностно-активными веществами, твердыми порошками? Приведите примеры.
3. Какие системы называются суспензиями? Приведите примеры органо- и гидросуспензий и области их применения.
4. Какие системы называются твердыми зольми? Каковы их специфические свойства?
5. Какие системы называются пенами? Укажите практическое применение пен.
6. Охарактеризуйте строение мицеллы мыла. В чем ее отличие от мицеллы лиофобных зольей?
7. Что означает термин «критическая концентрация мицеллообразования»? Изложите способы определения ККМ в водных растворах коллоидных ПАВ.
8. Поясните высокое стабилизирующее действие мыл, связав его с коллоидной природой этих веществ.
9. Поясните механизм солюбилизации. Где на практике используют это явление?
10. Приведите примеры анионных и катионных коллоидных ПАВ. Для каких коллоидных систем ПАВ используют как стабилизаторы?
11. Сравните свойства аэрозолей и твердых зольей, охарактеризуйте их оптические свойства. Приведите примеры.
12. Изложите основные положения термодинамики растворения высокомолекулярных соединений.
13. Какие системы называются студнями? Приведите примеры ограниченного и неограниченного набухания студней. Как влияет температура на процесс набухания студня?
14. Изложите способы определения молекулярных масс полимеров.
15. Как осмотическое давление раствора полимера зависит от концентрации? Приведите уравнение зависимости и пояс-

ните, как с его помощью определить молекулярную массу полимера.

16. Охарактеризуйте свойства и практическое значение высокомолекулярных ионитов. Приведите примеры катионитов и анионитов.
17. Назовите особенности поведения амфотерных высокомолекулярных полиэлектролитов в растворах. Приведите определение изоэлектрического состояния.
18. Сравните свойства лиофобных коллоидных систем и растворов высокомолекулярных соединений. В чем их принципиальное отличие?
19. Поясните механизм моющего действия мыл и моющих средств. От каких свойств мыл зависит их моющая способность?
20. Что такое дисперсии ВМС в водных и водно-органических средах? Каковы способы их получения?

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Определите поверхностное натяжение жидкости, если в капилляре с диаметром $d = 1$ мм она поднимается на высоту $h = 32,6$ мм. Плотность жидкости $\rho = 1$ г/мл. Краевой угол смачивания $\Theta = 0^\circ$.

Решение. При использовании метода поднятия жидкости в капилляре для расчета применяют уравнение Жорена:

$$\sigma = \frac{\rho g h r \cos \Theta}{2};$$

$$\sigma = \frac{1 \cdot 9,81 \cdot 32,6 \cdot 0,5 \cdot 1}{2} = 79,9 \text{ мДж/м}^2.$$

Задача 2. При адсорбции азота на активированном угле при 220 К получены следующие данные:

$P, \text{ Па}$	1870	6100	18 000	33 000	70 000
$a \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$	5	14	23	32	41

Плотность газообразного азота $\rho = 1,25 \text{ кг/м}^3$. Постройте изотерму адсорбции в линейных координатах. Рассчитайте кон-

станты a_∞ и k уравнения Лэнгмюра. Определите удельную поверхность активированного угля.

Решение. Площадь, занимаемая одной молекулой азота в насыщенном монослое, составляет $s_0 = 16 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. Линейная форма уравнения Лэнгмюра выражается $\frac{1}{a} = \frac{1}{a_\infty} + \frac{1}{a_\infty k p}$.

Определим $1/p$ и $1/a$:

$\frac{1}{p} \cdot 10^4$	5,36	1,63	0,30	0,14;
$\frac{1}{a} \cdot 10^{-3}$	0,20	0,07	0,03	0,02.

Строим график зависимости $\frac{1}{a} \cdot 10^{-3} - \frac{1}{p} \cdot 10^4$. По графику находим $1/a_\infty$ как отрезок, отсекаемый на прямой на оси ординат. Согласно графику $1/a_\infty = 20$; $a_\infty = 0,05 \text{ м}^3/\text{кг}$. По графику тангенс угла наклона прямой $\text{tg } \alpha = \frac{1}{a_\infty k} = 332 \cdot 10^3$, откуда $k = 6 \cdot 10^{-5}$. Опре-

делим $s_{уд} = a_\infty N_A s_0$. Для расчета необходимо a_∞ выразить в моль/кг. Поэтому записываем: $s_{уд} = \left(\frac{\alpha_\infty \rho}{M} \right) N_A s_0$. Окончательно име-

$$\text{ем: } s_{уд} = \left(\frac{0,05 \cdot 1,25}{28 \cdot 10^{-3}} \right) 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 16 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{кг} = 215 \cdot \text{м}^2/\text{кг}.$$

Задача 3. Определите поверхностную активность масляной кислоты на границе раствор-воздух при 283 К по следующим данным:

c , моль/дм ³	0,00	0,02	0,05	0,10	0,25	0,50
σ , кДж/м ²	74	69	64	60	51	44

Решение. Построив по данным график зависимости $\sigma = f(c)$, определяем:

$$G = -\text{tg } \alpha = \frac{34}{0,115} = 296 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{кмоль}}.$$

Задача 4. Вычислите удельную поверхность угольной пыли с диаметром частиц $d = 8 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Плотность угля $\rho = 1,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение. Под удельной поверхностью $S_{уд}$ системы с шарообразными частицами понимают отношение общей поверхности раздробленного вещества к единице массы или к единице объема. Поверхность шарообразной частицы $S_{ш} = 4\pi r^2$.

Масса шарообразной частицы $m = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho$. Тогда:

$$S_{уд} = \frac{S_{ш} n}{mn} = \frac{4\pi r^2 n}{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho n} = \frac{3}{r \rho},$$

где n – число частиц в единице объема.

$$S_{уд} = \frac{3 \cdot 2}{8 \cdot 10^{-5} \cdot 1,8 \cdot 10^3} \text{ м}^2/\text{кг} = 41,6 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Задача 5. Рассчитайте ζ -потенциал частиц полистирольного латекса, исходя из следующих данных: смещение цветной границы золя а при электрофорезе составляет 2,5 см за время $t = 60 \text{ мин}$; напряжение, приложенное к электродам, $E = 115 \text{ В}$. Расстояние между электродами $L = 0,55 \text{ м}$. Диэлектрическую проницаемость среды принять равной 81. Вязкость среды $\eta = 1 \text{ мПа} \cdot \text{с}$. Электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

Решение. Уравнение Смолуховского, связывающее ζ -потенциал частиц с линейной скоростью электрофореза u_0 , выражается как $\frac{\zeta u_0 \eta}{\epsilon \epsilon_0 H}$, где $H = \frac{E}{L}$ – напряженность внешнего поля.

$$u_0 = \frac{a}{t} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{3600} \text{ м/с} = 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}; \quad H = \frac{115}{0,55} = 209 \text{ В/м};$$

$$\zeta = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,7 \cdot 10^{-5}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 209} = 0,046 \text{ В}.$$

Задача 6. Проверьте применимость теории быстрой коагуляции (теории Смолуховского) к кинетике процесса коагуляции гидрозоля золота. Начальная численная концентрация золя $\nu_0 = 20 \cdot 10^{14} \text{ частиц/м}^3$; t – время от начала коагуляции. Определите графически время половинной коагуляции золя Θ , если $T = 300 \text{ К}$. Данные по кинетике коагуляции следующие:

t , с	0	30	60	120	240	480
$\nu \cdot 10^{-14}$, частиц/м ³	20,0	14,7	10,8	8,25	4,90	3,00

Решение. При быстрой коагуляции изменение частиц во времени выражается уравнениями:

$$\nu = \nu_0 \frac{1}{1 + t/\Theta} \quad \text{и} \quad \frac{\nu}{\nu_0} = 1 + t/\Theta;$$

где Θ не зависит от времени коагуляции и является постоянной величиной. Зависимость $\{\frac{v_0}{v}/t\}$ представляет прямую, не проходящую через начало координат. Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен $1/\Theta$. Построив график, определяем $\operatorname{tg} \alpha = 1,25 \cdot 10^{-2}$ и $\Theta = 80$ с.

Теоретическое значение Θ рассчитываем по уравнению:

$$\Theta = \frac{3}{4} \frac{\eta}{kT v_0},$$

где k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж; η – вязкость воды, равная $1 \cdot \text{мПа} \cdot \text{с}$. Тогда:

$$\Theta = \frac{3 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 20 \cdot 10^{14}} = 91,8 \text{ с.}$$

В пределах ошибок опыта экспериментально найденное значение совпадает с теоретически рассчитанным. Можно считать, что слипание частиц золя золота в данных условиях происходит по типу быстрой коагуляции.

Задача 7. Рассчитайте энергию притяжения частиц кварца со средним радиусом $r = 1 \cdot 10^{-8}$ м в воде при расстоянии между ними $h = 10$ нм, используя уравнение Гамакера:

$$U_{np} = -\frac{Ar}{12h},$$

константу молекулярных сил A принять равной $0,5 \cdot 10^{-20}$ Дж.

Решение.

$$U_{np} = -\frac{0,5 \cdot 10^{-20} \cdot 1 \cdot 10^{-8}}{12 \cdot 10^{-8}} = -0,04 \cdot 10^{-20} \text{ Дж.}$$

Задача 8. Рассчитайте размер частиц диоксида кремния, если известно, что время их оседания t на расстояние $h = 10^{-2}$ м составляет 60 мин.

Плотности дисперсной фазы $\rho = 2,7 \cdot 10^3$ и дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; вязкость среды $\eta = 1,5 \cdot \text{мПа} \cdot \text{с}$.

Решение. По закону Стокса:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(\rho - \rho_0)g}}; u = h/t = 10^{-2}/3600 \text{ м/с};$$

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2}}{2(2,7 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^3) \cdot 9,81 \cdot 3600}} = 1,06 \text{ мкм.}$$

Задача 9. Определите вязкость глицерина, если он из вискозиметра вытекает через капилляр. Радиус капилляра $r = 1 \cdot 10^{-3}$ м, длина капилляра $l = 6 \cdot 10^{-2}$ м. Скорость течения $14 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$ под давлением $p = 200$ Па.

Решение. Согласно уравнению Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi r^4 p}{8lv},$$

где v – скорость течения;

$$\eta = \frac{3 \cdot 14 \cdot 1 \cdot 10^{-12} \cdot 200}{8 \cdot 6 \cdot 10^{-2} \cdot 14 \cdot 10^{-10}} = 0,935 \text{ Па} \cdot \text{с.}$$

Задача 10. Рассчитайте молекулярную массу поливинилового спирта по данным вискозиметрии: характеристическая вязкость $[\eta] = 0,15$. Константы уравнения Марка-Гудвинка составляют $\chi = 4,53 \cdot 10^{-5}$; $k = 0,74$.

Решение. Согласно уравнению Марка-Гудвинка: $[\eta] = \chi M^k$, отсюда следует:

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha} = \frac{\lg 0,15 - \lg 4,53 \cdot 10^{-5}}{0,74} = 4,75;$$

$$M = 56200.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОГО ЗАДАНИЯ

I. В а р и а н т

1. Найдите удельную поверхность сульфида мышьяка. Средний диаметр коллоидных частиц его составляет 120 нм, плотность сульфида мышьяка равна $3,46 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

2. Используя уравнение Лэнгмюра, рассчитайте адсорбцию азота на цеолите при равновесном давлении $P = 2,8 \cdot 10^2$ Па, если $a_\infty = 39 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}$; $k = 0,156 \cdot 10^{-2}$.

3. Золь AgI получен добавлением 8 см³ водного раствора KI концентрации 0,05 моль/л к 10 см³ водного раствора AgNO_3 концентрации 0,02 моль/л. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя. Как будет заряжена частица?

4. Определите ζ -потенциал частиц гидрозоля гидроксида железа по данным: при электрофорезе смещение цветной границы а за время 60 мин составляет 0,01 м, расстояние между элект-

тродами 0,50 м, напряжение, приложенное к электродам, 120 В. Диэлектрическая проницаемость среды – 81; вязкость – 1 мПа·с. Электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

5. Рассчитайте адсорбцию масляной кислоты на границе водный раствор-воздух при 293 К и $c = 0,104$ кмоль/м³ по данным:

c , кмоль/м ³	0,006	0,021	0,050	0,104	0,246
$\sigma \cdot 10^3$ Дж/м ²	72,53	68,12	63,53	58,60	50,30

6. Найдите графически время половинной коагуляции Θ для гидрозоля селена при $T = 300$ К по данным:

Время коагуляции t , с	0	7	15	20	30	60
$v \cdot 10^{-14}$, частиц/м ³	32	24	20	17	14	10

Сравнить с теоретически рассчитанным значением Θ .

7. Вычислите молекулярную массу нитроцеллюлозы по данным: характеристическая вязкость ее раствора в ацетоне $[\eta] = 0,204$; $\chi = 0,89 \cdot 10^{-5}$; $k = 0,9$.

8. Вычислите поверхностное натяжение глицерина, если в стеклянном капилляре с радиусом $r = 0,4$ мм он поднимается на высоту $h = 27$ мм. Плотность глицерина $\rho = 1,26 \cdot 10^3$ кг/м³. Краевой угол Θ принять равным нулю.

9. Рассчитайте время, необходимое для оседания сферических частиц каолина с высоты 10^{-2} м, если радиус их составляет 10^{-6} м. Плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды $4 \cdot 10^3$ и $1 \cdot 10^3$ кг/м³, соответственно. Вязкость дисперсионной среды – $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

10. Вычислите скорость истечения вязкой жидкости из вискозиметра через капилляр, длина которого $l = 5$ см и радиус $r = 0,25$ мм, под давлением $p = 980$ Па. Вязкость жидкости $\eta = 5 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

II. Вариант

11. Рассчитайте поверхностное натяжение ртути, если в стеклянном капилляре с радиусом $r = 0,16 \cdot 10^{-3}$ м столбик ее опус-

тился на 12 мм ниже уровня ртути в сосуде. Плотность ртути $13,6 \cdot 10^3$ кг/м³. Краевой угол $\Theta = 130^\circ$.

12. При адсорбции стеариновой кислоты из раствора в бензоле на коллоидном никеле получены следующие данные:

$a \cdot 10^2$, моль/г	2,0	3,6	4,0	4,3	4,3	4,3	4,4
$c \cdot 10^3$, моль/л	0,2	2,0	3,8	5,0	5,0	6,0	10

Рассчитайте константы уравнения Лэнгмюра a_∞ и k , пользуясь графическим методом. Определите удельную активную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой стеариновой кислоты в насыщенном адсорбционном слое, равна $25 \cdot 10^{-20}$ м².

13. По приведенным данным поверхностного натяжения водных растворов уксусноэтилового эфира при 295 К постройте изотерму гиббсовской адсорбции:

c , моль/л	0,008	0,015	0,031	0,062	0,125	0,250
σ , мДж/м ²	69,6	68,0	65,1	61,5	56,2	49,7

14. Рассчитайте скорость электрофореза коллоидных частиц берлинской лазури в воде, если ζ -потенциал равен 0,058 В; напряженность внешнего поля $H = 5 \cdot 10^2$ В/м; вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, диэлектрическая постоянная $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

15. При исследовании кинетики коагуляции водяного тумана начальная численная концентрация аэрозоля $v_0 = 10^2$ частиц/м³. Рассчитайте и постройте в координатах $\{\frac{1}{v}/t\}$ (используя уравнение для быстрой коагуляции) кривую изменения численной концентрации во времени (в с) для следующих интервалов: 120; 240; 360; 480; 600; 840. Время половинной коагуляции $\Theta = 1,2$ с.

16. Определите скорость оседания частиц суспензии каолина в воде при 288 К. Радиус частиц $r = 2 \cdot 10^{-6}$ м; плотность каолина $\rho = 2,2 \cdot 10^3$ кг/м³; вязкость воды $\eta = 1,14 \cdot 10^{-3}$ Па·с; плотность воды $\rho = 1 \cdot 10^3$ кг/м³.

17. Используя данные об оптической плотности полистирольного латекса (гидрозоля полистирола) при различных длинах волн, вычислите средний радиус частиц латекса:

D_λ	0,125	0,127	0,099	0,049
λ , нм	425	485	527	685

Калибровочную кривую Геллера $n=f(d)$ постройте по следующим данным:

d, нм	77,0	88,0	95,0	106,7	110,0	119,0	132,0	158,0	443,0
n	3,82	3,64	3,54	3,30	3,23	3,04	2,82	2,66	2,45

где n – показатель дисперсности;

d – диаметр частиц.

18. Для коагуляции 10 см³ золя Ag I потребовалось 0,45 см³ раствора Ba(NO₃)₂ концентрации 0,05 моль/л. Рассчитайте порог коагуляции γ , выразив его в молях на литр золя.

19. Определите энергию притяжения частиц $r = 1$ мкм. Константа молекулярных сил $A = 0,1 \cdot 10^{-20}$ Дж, расстояние между частицами 30 нм. Как изменится энергия притяжения, если частицы приблизятся друг к другу на расстояние 10 нм?

20. Рассчитайте молекулярную массу полистирола по характеристической вязкости его толуольного раствора $[\eta] = 0,105$. Константы уравнения Марка-Гувинка: $\chi = 1,7 \cdot 10^5$; $k = 0,69$.

Учебное издание

КУВШИННИКОВ Игорь Михайлович
ЧАРИКОВА Татьяна Александровна

Поверхностные явления и дисперсные системы

Учебное пособие

Редактор А.Ф. Горбачева
Компьютерная верстка Л.А. Маматова