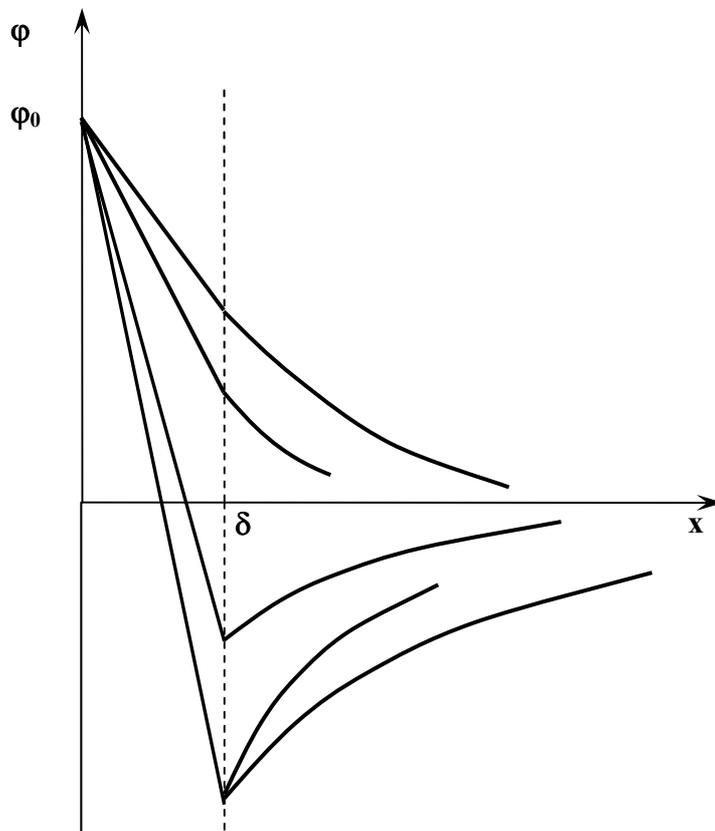


Е.В.Егорова, Ю.В.Поленов

# ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Учебное пособие



Иваново  
2008

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Ивановский государственный химико-технологический университет

Е.В.Егорова, Ю.В.Поленов

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ**

Учебное пособие

Иваново 2008

УДК 544.77 (07)

Егорова, Е.В. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие / Е.В.Егорова, Ю.В.Поленов; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2008.- 84 с. ISBN 978-5-9616-0264-7.

В учебном пособии рассмотрены основные вопросы курсов « Поверхностные явления и дисперсные системы », « Коллоидная химия »: классификации и способы получения дисперсных систем, вопросы их устойчивости, физико-химические закономерности процессов, протекающих в дисперсных системах и на межфазных поверхностях, структурно-механические свойства коллоидных систем. Приводится разбор решения типовых задач, а также большое количество задач для самостоятельного решения, что позволяет студентам подготовиться к входному тестированию и экзамену по указанным дисциплинам.

Предназначено для самостоятельной работы студентов технологических специальностей заочного отделения Ивановского государственного химико-технологического университета. Может быть рекомендовано студентам дневного отделения технологических специальностей, изучающим коллоидную химию.

Табл.1 Ил. 29 Библиограф.: 5 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

НИИ наноматериалов Ивановского государственного университета;  
доктор химических наук В.А.Бурмистров ( Ивановский государственный химико-технологический университет )

ISBN 978-5-9616-0264-7

Егорова Е.В., Поленов Ю.В., 2008

Ивановский государственный  
химико-технологический  
университет, 2008

## ВВЕДЕНИЕ

Исторически первым названием дисциплины, к изучению которой вы приступаете, было название «коллоидная химия». Это было связано с тем, что в 1861г. английский химик Томас Грэм (1805-1869), один из основателей и первый президент Лондонского химического общества, опубликовал работу, в которой сделал попытку классификации веществ по способности их растворов кристаллизоваться и диффундировать через полупроницаемые мембраны. Все вещества были им разделены на два класса: кристаллоиды (быстро диффундируют и способны к кристаллизации) и коллоиды (не диффундируют и не кристаллизуются). Согласно представлениям Грэма, коллоиды, в отличие от кристаллоидов, не дают истинных растворов, имеют повышенную вязкость и неустойчивы во времени. К ним он отнес такие природные вещества, как оксиды алюминия, железа, белки, крахмал, агар-агар, казеин и т.д. Большинство из приведенных веществ по своему физическому состоянию напоминают либо используются для приготовления клеев, а клей по-гречески “*colla*”. Однако уже в 1869 г. профессор Киевского университета Борщов сформулировал представления о коллоидах не как об особом классе веществ, а как о состоянии, присущем многим веществам, в том числе и кристаллоидам.

Таким образом, термин “*коллоид*” означает *особое состояние вещества*, в котором могут находиться практически все известные тела. Это состояние характеризуется высокой степенью раздробленности (дисперсности) вещества, развитой удельной поверхностью с присущими ей многочисленными поверхностными явлениями. В связи с этим коллоидную химию можно рассматривать как науку о поверхностных явлениях и дисперсных системах, их физических, химических, структурно-механических свойствах.

### **Задачи коллоидной химии:**

- изучение закономерностей поверхностных явлений и свойств поверхностных слоев реальных тел;

- разработка и совершенствование методов определения поверхностной энергии, поверхностного натяжения и других количественных характеристик границы раздела фаз дисперсных систем;
- установление условий существования дисперсных систем, определяемых свойствами поверхностной (дисперсной) фазы;
- разработка эффективных методов получения, стабилизации и разрушения различных дисперсных систем;
- исследование физико-химических, оптических, структурно-механических свойств дисперсных систем как функции их устойчивости и взаимодействия частиц дисперсной фазы.

Дисциплиной «Поверхностные явления и дисперсные системы» заканчивается изучение общехимических курсов и начинается изучение прикладных. Законы и принципы коллоидной химии используются в различных технологических процессах: измельчения, гранулирования, фильтрации, спекания, синтеза новых материалов, адсорбции, коррозии, склеивания, крашения, печатания.

Необходимо отметить значимость и роль рассматриваемых закономерностей в нанотехнологических процессах и при формировании наноматериалов. Последние, безусловно, будут определять развитие технологий в нынешнем веке. В связи с этим глубокое изучение классических теорий поверхностных явлений и свойств дисперсных систем студентами химиками-технологами приобретает особую актуальность и необходимость.

*Учебное пособие подготовлено при финансовой поддержке регионального научно-образовательного центра по наноматериалам «Жидкие кристаллы», Грант РНП 2.2.1.1.7280.*

## Признаки объектов коллоидной химии

Выделившись из физической химии, коллоидная химия во многом вообрала ее терминологию.

Фаза – совокупность частей системы, тождественных по составу и термодинамическим свойствам.

Система, состоящая из двух и более фаз, называется гетерогенной.  
Дисперсные системы всегда гетерогенные (гетерофазные).

Граница фаз называется межфазной поверхностью.

Вещество, находящееся в дисперсном состоянии, называется дисперсной фазой.

Среда, в которой распределены частицы дисперсной фазы, называется дисперсионной средой.

Дисперсная система минимум двухфазна (фаза + среда).

Для объектов науки о поверхностных явлениях и дисперсных системах характерны следующие отличительные признаки:

- 1) гетерогенность (многофазность) – признак, указывающий на наличие межфазной поверхности; коллоидная химия изучает процессы и явления, локализованные на межфазных границах, определяющих коллоидное состояние вещества;
- 2) дисперсность (раздробленность) – признак, указывающий на наличие в системе большого количества частиц, распределенных в объеме сплошной (дисперсионной) среды, дисперсность определяется размером и геометрией раздробляемой фазы (пленка – капилляр – частица);
- 3) термодинамическая неравновесность ( $\Delta G > 0$ ) - обусловленная дисперсностью и гетерогенностью характеристика объектов коллоидной химии.

Дисперсность является количественной характеристикой объектов коллоидной химии. Раздробленность частиц дисперсной фазы определяется двумя параметрами:

- 1) дисперсность – величина, обратная определяющему геометрическому размеру частицы;

2) удельная поверхность – отношение суммарной площади межфазной поверхности к общему объему частиц дисперсной фазы.

Изменение энергии Гиббса при изменении дисперсности

$$\Delta G = \pm \frac{2 \sigma V_m}{r}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение (удельная поверхностная энергия);  $V_m$  – мольный объем дисперсной фазы.

Уравнение (1) показывает, что приращение реакционной способности пропорционально  $1/r$  - кривизне поверхности или величине дисперсности.

Гетерогенность является основной качественной характеристикой объектов коллоидной химии. Количественными параметрами являются поверхностное натяжение и суммарная поверхностная энергия.

## Способы классификации дисперсных систем

### 1. Классификация дисперсных систем по размеру частиц

Грубодисперсные системы (суспензии, взвеси) - дисперсные системы с частицами, размер которых превышает  $10^{-5}$  м.

Дисперсные (микрөгетерогенные) системы (эмульсии, аэрозоли, порошки) – это дисперсные системы с частицами, размер которых находится в диапазоне  $10^{-7} - 10^{-5}$  м.

Высокодисперсные (ультрамикрөгетерогенные) системы (золи) – дисперсные системы с размерами частиц  $10^{-9} - 10^{-7}$  м.

### 2. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Наиболее известной является классификация, предложенная В. Оствальдом, основанная на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды. Сочетание трех агрегатных состояний (твердое, жидкое и газообразное) дает 8 типов дисперсных систем (системы «газ-газ» не являются гетерогенными). Условно их обозначают дробью, числитель которой

указывает на агрегатное состояние дисперсной фазы, а знаменатель – дисперсионной среды.

Например, обозначение Г/Ж показывает, что система состоит из газообразной дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды (газообразное вещество в жидкости). Схематично данная классификация может быть представлена в виде таблицы.

Среда	Фаза	Условное обозначение	Типы систем
Твердая	Твердая	Т / Т	Твердые гетерогенные системы (минералы, сплавы)
	Жидкая	Ж / Т	Капиллярные системы
	Газообразная	Г / Т	Пористые тела
Жидкая	Твердая	Т / Ж	Суспензии, золи
	Жидкая	Ж / Ж	Эмульсии
	Газообразная	Г / Ж	Пены, газовые эмульсии
Газообразная	Твердая	Т / Г	Твердые аэрозоли, порошки
	Жидкая	Ж / Г	Жидкие аэрозоли
	Газообразная	-	Система не образуется

### **3. Классификация по межфазному взаимодействию ДФ и ДС**

**Лиофобные** – это системы, характеризующиеся отсутствием или слабым взаимодействием между ДФ и ДС, термодинамической неустойчивостью и неспособностью к самопроизвольному диспергированию. К лиофобным относятся до 90% получаемых дисперсных систем. При их получении необходимо вводить стабилизаторы – вещества, способные снижать термодинамическую неустойчивость на межфазных границах.

Лиофильные – это системы, характеризующиеся интенсивным взаимодействием ДФ и ДС, термодинамической устойчивостью и способностью к самопроизвольному диспергированию (растворы ПАВ и ВМС).

#### **4. Классификация по взаимодействию между частицами ДФ**

Свободнодисперсные – это системы, в которых частицы ДФ свободно перемещаются по всему объему системы (например, аэрозоли, золи, разбавленные эмульсии).

Связнодисперсные – это системы, в которых контактирующие частицы ДФ образуют каркас, сообщающий этим системам прочность и другие структурно-механические свойства (например, гели, студни, твердые золи и пены, концентрированные эмульсии и т.д.).

### **Методы получения коллоидных систем**

Общими методами получения дисперсных систем являются диспергирование и конденсация.

Диспергирование – дробление и измельчение вещества с образованием частиц коллоидной дисперсности. Диспергирование осуществляют *физико-механическими и физико-химическими методами*.

При получении порошков, суспензий твердые материалы измельчают с помощью механических приспособлений (дробилок, шаровых мельниц, вальцов). Разрушение твердых материалов может быть облегчено при использовании *эффекта Ребиндера* – адсорбционного понижения прочности поверхности твердых материалов. Этот эффект обусловлен понижением поверхностной энергии на границе раздела при адсорбции ПАВ, которые называют *понижителями твердости*.

К физико-химическим методам диспергирования твердой фазы относят метод пептизации (физико-химического дробления) осадков, применяемый при получении лиозолей. Пептизация основана на том, что добавки химических веществ или ПАВ в гетерогенные системы восстанавливают на поверхности частиц дисперсной фазы стабилизирующие структуры, определяющие их ус-

тойчивость. В частности, при получении золь используют следующие методы пептизации:

- пептизация промыванием осадков дисперсных фаз;
- пептизация добавлением химических соединений или ПАВ, стабилизирующих дисперсную систему;
- пептизация добавлением электролитов, образующих при взаимодействии с дисперсной фазой соединения, стабилизирующие дисперсную систему.

Методы диспергирования не могут быть использованы для получения дисперсных систем с размерами частиц менее 100 нм.

**Конденсация** – образование гетерогенной системы из гомогенной в результате ассоциации молекул, атомов или ионов в агрегаты коллоидной дисперсности. Конденсация осуществляется физико-химическими методами:

- осаждение за счет понижения растворимости веществ;
- восстановление оксидов металлов;
- метод замены растворителя;
- пересыщение паров с последующим понижением температуры или понижением давления.

Началу образования новой фазы – возникновению зародышей соответствует  $\gamma$  - **критическая степень пересыщения**, численно равная отношению давления пересыщенного пара к давлению насыщенных паров жидкости при данной температуре.

Она зависит от природы вещества, наличия неоднородностей, примеси, условий процесса.

*В целом процесс образования новой фазы имеет две выраженные стадии: 1. Образование зародышей; 2. Рост зародышей.*

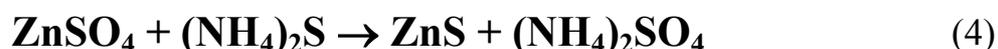
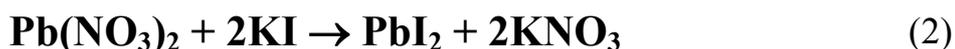
Структура, дисперсность новой фазы будут определяться соотношением скоростей этих процессов, которые зависят от степени пересыщения, природы вещества.

Процесс образования новой фазы и степень её дисперсности определяется соотношением скоростей образования и роста зародышей.

Для получения высокодисперсных систем необходимо:

1. Обеспечить высокую скорость образования зародышей и малую скорость их роста.
2. Увеличить вязкость дисперсионной среды.
3. Ввести в систему стабилизаторы.
4. Использовать вещества с малой растворимостью, что даёт высокую степень пересыщения  $\gamma_{кр}$ .

Химическая конденсация основана на образовании раздробленной дисперсной фазы из гомогенных систем, например, в результате протекания реакций обмена, гидролиза, окисления-восстановления, т.е. любых химических реакций, где один из продуктов представляет собой труднорастворимое соединение:



Процессы химической конденсации позволяют получать ультрамикрорегетогенные дисперсные системы, в частности, гидрозолы.

При получении золь методом химической конденсации необходимо соблюдать следующие условия.

Растворы реагентов, использующиеся при синтезе дисперсной системы, должны быть разбавлены, а один из реагентов следует брать в избытке. Кроме того, при получении золь раствор с недостаточным количеством реагента должен добавляться к раствору с избытком другого участника реакции, что необходимо для соблюдения условия постоянного присутствия стабилизаторов, определяющих строение и свойства устойчивых дисперсных систем. Для получения высокодисперсной системы при сливании растворов необходимо обеспечить интенсивное перемешивание.

## Оптическая неоднородность (анизотропия) дисперсных систем

Специфика оптических свойств объектов коллоидной химии определяется их основными признаками: гетерогенностью и дисперсностью. Гетерогенность обуславливает изменение направления световых, ионных, электронных лучей на границе раздела фаз (отражение, преломление) и неодинаковое поглощение или пропускание света сопряженными фазами.

Раздробленность обуславливает оптическую неоднородность (анизотропию) дисперсных систем и изменение интенсивности оптических явлений с ростом или уменьшением размеров частиц дисперсной фазы. Лучи, направленные на грубодисперсные и микрогетерогенные системы, попадая на поверхность частиц дисперсной фазы, отражаются под различными углами, что обуславливает выход лучей из системы в разных направлениях. Прямому прохождению лучей через дисперсную систему также препятствуют многократные отражения и преломления при переходах от частиц к дисперсионной среде и наоборот.

В результате с ростом неоднородности и объема системы снижается интенсивность светопропускания и возрастает интенсивность светопреломления и светоотражения. При определенной дисперсности и концентрации дисперсной фазы наблюдается полное рассеяние света дисперсной системой (опалесценция).

Явление рассеяния света коллоидными системами впервые было изучено Фарадеем в 1857 году на примере зольей золота. Более подробно это явление было описано Тиндалем в 1868 году (эффект Тиндаля).

При распространении световых волн в однородной (изотропной) среде свет не должен рассеиваться. В дисперсных системах каждая частица фазы рассматривается как локальная неоднородность, являющаяся источником колебаний. Если размер частиц значительно больше длины волны падающего света, то наблюдается в основном отражение света. При размере частиц меньше длины волны падающего света отраженные колебания распространяются по всем

направлениям, усиливая друг друга (вторичное светорассеяние). Рассеяние света возможно в тех случаях, когда частицы находятся друг от друга на расстоянии, больше длины волны падающего света.

**Теория светорассеяния (опалесценции)** была сформулирована Рэлеем для частиц дисперсной фазы сферической формы, не поглощающих света. Она справедлива для разбавленных коллоидных систем. Интенсивность рассеянного света является функцией частичной концентрации ( $v$ ) дисперсной фазы. Теория Рэлея применима к дисперсным системам с частицами, размеры которых значительно меньше длины волны падающего света ( $r \leq 0,1\lambda$ ):

$$I_p = I_0 \left[ \frac{F v V^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \theta) \right], \quad (5)$$

$$F = \frac{24 \pi^3 (n_1^2 - n_0^2)^2}{(n_1^2 + 2n_0^2)^2}, \quad (6)$$

где  $I_p, I_0$  - интенсивность рассеянного и падающего света;

$F$  – фактор, зависящий от показателей преломления дисперсной фазы ( $n_1$ ) и дисперсионной среды ( $n_0$ );

$V$  - объем частицы дисперсной фазы;

$R$  – расстояние от источника света до частицы дисперсной фазы;

$\theta$  - угол между направлениями распространения падающего и рассеянного света.

Характер зависимости интенсивности от длины волны ( $I_p \sim 1 / \lambda^4$ ) означает, что наиболее интенсивно рассеивается свет в коротковолновой области спектра. Именно с явлением рассеяния световых волн связан голубой цвет неба, использование красного света как сигнала опасности, применение инфракрасных и коротких радиоволн в радиолокации.

С увеличением размеров частиц дисперсной фазы изменяется функциональная зависимость интенсивности светорассеяния от длины волны падающего света. Так, при  $\lambda \cong R, I_p \sim 1 / \lambda^2$ . Закон Рэлея не выполняется для дисперсных систем с частицами, поглощающими свет.

При рассмотрении рассеяния света дисперсными системами принималось, что частицы дисперсной системы не поглощают свет. Однако многие золи имеют определенную окраску, что указывает на поглощение частицами света в определенной области видимого спектра. При этом золь окрашивается в цвет, длина волны которого дополняет длину волны поглощенного света до полного спектра. Например, золи, поглощающие синюю часть спектра (435 – 480 нм), окрашиваются в желтый цвет.

С изменением дисперсности изменяется интенсивность окраски зольей. Она максимальна при средних размерах частиц дисперсной фазы ( $r \cong 0,1\lambda$ ) и уменьшается как при увеличении, так и при уменьшении размеров частиц.

### **Устойчивость дисперсных систем**

Дисперсные системы принципиально термодинамически неустойчивы, т.е. рано или поздно должны самопроизвольно разрушиться.

Поэтому речь может идти только об относительной термодинамической устойчивости. Под относительной устойчивостью будем понимать способность системы в течение определенного времени сохранять неизменными размеры частиц и распределение их в объеме системы. Относительная устойчивость колеблется от нескольких секунд до сотен лет. Следовательно, имеются причины длительного существования принципиально термодинамически неустойчивых систем.

Согласно Н.П.Пескову, различают два вида относительной устойчивости дисперсных систем:

- 1) седиментационную (устойчивость к осаждению);
- 2) агрегативную (устойчивость к агрегации).

### **Седиментационная устойчивость дисперсных систем**

Под седиментацией понимают оседание частиц дисперсной фазы, т.е. изменение распределения частиц по объему системы под действием силы тяжести или центробежных сил (при центрифугировании). Для ультрамикроретеро-

генных систем явление седиментации в гравитационном поле нехарактерно; оно наблюдается в эмульсиях, суспензиях, аэрозолях.

Седиментации противостоят тепловое движение и диффузия частиц.

Если в начальный момент времени частицы начинают оседать (седиментационный поток направлен сверху вниз), их концентрация в верхних слоях уменьшается, а в нижних – возрастает, то есть возникает градиент концентраций по высоте. Наличие градиента концентраций вызывает диффузионный поток частиц, направленный снизу вверх, навстречу седиментационному потоку. Через определенное время при равенстве потоков седиментации и диффузии наступает диффузионно-седиментационное равновесие.

*Способность дисперсных систем противостоят осаждающему действию сил тяжести называется седиментационной устойчивостью.*

Характеристикой седиментационной устойчивости является гипсометрическая высота  $\Delta h_{1/2}$ , численно равная высоте, на которой число частиц убывает в 2 раза:

$$\Delta h_{1/2} = \frac{RT \ln 2}{V g N_A (\rho - \rho_0)}, \quad (7)$$

где  $V$  – объем частицы;  $\rho$  и  $\rho_0$  - плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно.

Из уравнения (7) следует, что гипсометрическая высота и, следовательно, седиментационная устойчивость дисперсных систем увеличивается с повышением температуры, снижением радиуса частиц и плотности дисперсной фазы. Поэтому ультрамикроретерогенные системы значительно более седиментационно устойчивы, чем микроретерогенные и грубодисперсные.

### **Агрегативная устойчивость дисперсных систем**

Агрегативная устойчивость - это способность системы сохранять определенную степень дисперсности.

Наибольшей агрегативной устойчивостью обладают ультрамикроретерогенные системы, наименьшей - грубодисперсные.

Вещества, повышающие агрегативную устойчивость дисперсных систем, называются стабилизаторами.

В большинстве дисперсных систем самопроизвольно идут процессы укрупнения частиц дисперсной фазы из-за стремления уменьшить избыточную поверхностную энергию.

Укрупнение частиц может идти двумя путями:

- 1) *изотермическая перегонка*;
- 2) *коагуляция*.

Изотермическая перегонка заключается в переносе вещества от мелких частиц к крупным вследствие разности их химических потенциалов, что обусловлено повышением реакционной способности диспергированных веществ. Данный эффект называется эффектом Кельвина. В результате изотермической перегонки мелкие частицы дисперсных фаз постепенно растворяются или испаряются, а дисперсность крупных частиц снижается, что вызывает понижение агрегативной устойчивости системы в целом.

Коагуляцией называется процесс разрушения дисперсной системы в результате межчастичных взаимодействий, агрегации или сцепления частиц с переходом дисперсной фазы в осадок или гель. В общем случае коагуляция приводит к потере агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Наименьшая величина действующего внешнего фактора, вызывающего коагуляцию дисперсных систем, называется порогом коагуляции.

Скорость коагуляции является одной из основных количественных характеристик процессов разрушения дисперсных систем. Скорость коагуляции - это величина, численно равная изменению числа частиц дисперсной фазы за единицу времени.

Различают *термодинамические* и *кинетические факторы* агрегативной устойчивости.

Снижение избыточной энергии поверхности раздела фаз всегда способствует повышению термодинамической устойчивости дисперсной системы. Однако в агрегативно неустойчивой системе уменьшение энергии поверхности не

всегда понижает скорость коагуляции, так как последняя зависит и от кинетических факторов устойчивости.

**Термодинамические факторы устойчивости:**

1) **электростатический фактор** заключается в снижении межфазного натяжения вследствие образования двойного электрического слоя на поверхности частиц дисперсной фазы;

2) **адсорбционно-сольватный фактор** заключается в уменьшении межфазного натяжения при взаимодействии частиц дисперсной фазы со средой (благодаря адсорбции и сольватации);

3) **энтропийный фактор** состоит в стремлении системы к равномерному распределению частиц дисперсной фазы по объему системы. Действует в системах, в которых частицы участвуют в броуновском движении.

**Кинетические факторы устойчивости:**

1) **структурно-механический фактор** заключается в необходимости затраты энергии и времени для разрушения образующихся на поверхности частиц дисперсной фазы ориентированных слоев молекул стабилизатора, обладающих упругостью и механической прочностью;

2) **гидродинамический фактор** проявляется в уменьшении скорости коагуляции за счет увеличения вязкости среды и плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды.

**Смешанные факторы устойчивости** заключаются в возникновении синергетического эффекта, т.е. одновременного влияния нескольких вышеуказанных факторов и их усилении.

Устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем непосредственно связаны со строением и физико-химическими свойствами поверхностных слоев, формирующихся на поверхности раздела фаз в процессе получения дисперсной системы.

## Механизмы образования двойного электрического слоя (ДЭС)

Возникновение на межфазной поверхности ДЭС является результатом взаимодействия сопряженных фаз за счет избыточной поверхностной энергии. Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии вызывает определенное ориентирование полярных молекул, ионов в поверхностном слое, вследствие чего соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины. В результате на границе раздела фаз возникает ДЭС, обуславливающий различные электроповерхностные явления.

Различают три возможных механизма образования ДЭС.

1. Диссоциативный механизм – механизм, при котором ДЭС образуется в результате перехода электронов или ионов из одной фазы в другую. Например, при эмиссии электронов с поверхности металла образуется электронное облако. Аналогично образуется ДЭС на межфазной поверхности между водой и малорастворимыми соединениями. В воду переходят ионы, которые сильнее гидратируются. В результате на поверхности коллоидных частиц образуется избыток потенциалопределяющих ионов, который компенсируется избытком ионов противоположного знака (противоионов), локализованных на границе раздела фаз в объеме дисперсионной среды. Данное явление может быть рассмотрено как автоадсорбция.

2. Ассоциативный механизм. ДЭС может образовываться при избирательной адсорбции в межфазном слое ионов, входящих в состав вещества дисперсной фазы (потенциалопределяющих). Примером образования ДЭС по данному механизму является адсорбция ионов электролитов-стабилизаторов.

3. В случае, когда сопряженные фазы не способны обмениваться зарядами, образование ДЭС происходит за счет ориентирования полярных молекул внутри фаз, обеспечивающего минимальное значение поверхностного натяжения на границе раздела фаз. По этому механизму также может происходить образование ДЭС в результате адсорбции недиссоциированных полярных молекул, находящихся в растворе. ДЭС могут образовывать и неполярные молеку-

лы, которые способны поляризоваться в поверхностном слое. В этом случае положительно заряжается та фаза, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость.

## Теории строения ДЭС

Строение ДЭС впервые было представлено *Гельмгольцем и Перреном*. Согласно их представлениям, на границе раздела фаз заряды располагаются в виде двух рядов разноименно заряженных ионов, подобно обкладке конденсатора (рис.1,а). Подобное строение двойного слоя возможно только при отсутствии теплового движения ионов, что неосуществимо в реальных условиях.

На основании этого *Гуи и Чепмен* предположили, что ДЭС имеет диффузное (размытое) строение (рис.1,б). Его формирование определяется двумя противоположными процессами: притяжением ионов к поверхности за счет электростатического взаимодействия и оттоком ионов из области вблизи поверхности в объем в результате диффузии. При этом вероятность нахождения противоионов

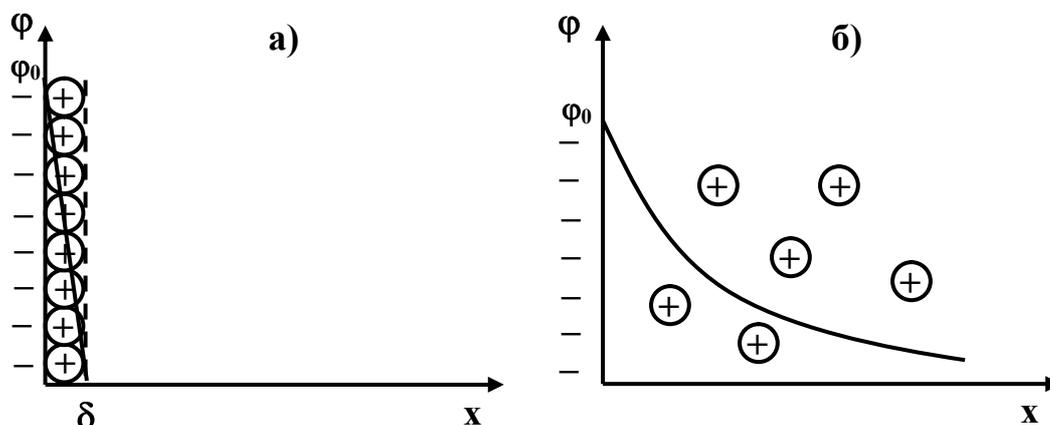


Рис.1. Распределение потенциала в двойном электрическом слое, соответствующее основным положениям теорий Гельмгольца (а) и Гуи-Чепмена (б)

в диффузном слое с увеличением расстояния от границы раздела убывает по гиперболической зависимости. Однако данные экспериментов показывают, что при разрушении ДЭС на поверхности частиц находится остаточный заряд про-

тивоионов. Следовательно, часть противоионов прочно связана с поверхностью коллоидной частицы.

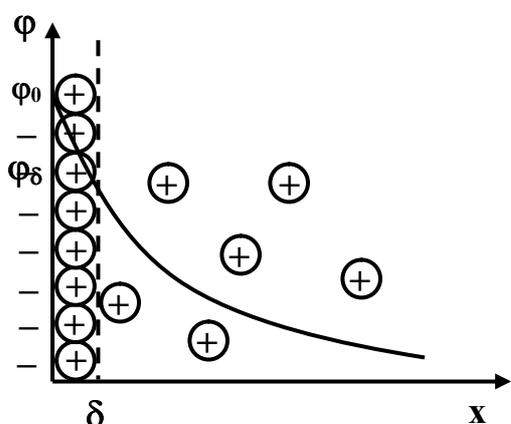


Рис. 2. Распределение потенциала в ДЭС согласно теории Штерна

Современная теория строения ДЭС, предложенная Штерном, объединяет положения двух рассмотренных выше теорий: двойной электрический слой на твердых поверхностях состоит из плотной и диффузной частей.

Структура ДЭС по теории Штерна представлена на рис.2. В плотной части ДЭС (слой Гельмгольца) противоионы адсорбируются под влиянием

электрических и адсорбционных (межмолекулярного взаимодействия) сил. Толщина плотной части ДЭС принимается равной диаметру противоиона. Эту часть ДЭС можно рассматривать как плоский конденсатор, потенциал которого линейно падает с расстоянием. Потенциал на поверхности частицы  $\varphi_0$  называется *термодинамическим потенциалом*. Его величина определяется плотностью зарядов потенциалопределяющих ионов на единице поверхности.

Адсорбционный потенциал на границе плотной части ДЭС толщиной  $\delta$ , обозначенный на рис.2  $\varphi_\delta$ , можно найти из уравнения:

$$\varphi_\delta = \varphi_0 - \frac{\delta}{\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{1}{C_s}, \quad (8)$$

где  $C_s$  – емкость плотной части ДЭС;  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды;  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная.

Другая часть противоионов под действием теплового движения распространяется в объем раствора, образуя диффузный слой (слой Гуи). Диффузный слой препятствует сближению и агрегации частиц в процессе броуновского движения. Потенциал в диффузной части ДЭС снижается с расстоянием по экспоненте согласно уравнению Гуи-Чепмена (9):

$$\ln \frac{\varphi}{\varphi_{\delta}} = -\kappa(\mathbf{x} - \delta),$$

$$\varphi = \varphi_{\delta} \exp[-\kappa(\mathbf{x} - \delta)]. \quad (9)$$

Для выяснения физического смысла величины  $\kappa$  в уравнении (9) примем, что  $(\mathbf{x} - \delta) = l_{\text{эф}} = \frac{1}{\kappa}$ . Тогда величина  $l_{\text{эф}}$  будет представлять собой расстояние, на котором потенциал в диффузной части ДЭС уменьшается по сравнению с потенциалом  $\varphi_{\delta}$  в  $e$  раз. Это расстояние называется эффективной толщиной диффузной части ДЭС.

$$l_{\text{эф}} = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\left(\frac{\epsilon \epsilon_0 RT}{4F^2 I}\right)} = k \sqrt{\frac{\epsilon T}{\sum C_{oi} Z_i^2}}, \quad (10)$$

где  $F$  – постоянная Фарадея;  $I$  – ионная сила раствора;  $C_{oi}$  – концентрация иона в растворе;  $Z_i$  – заряд иона электролита.

Из уравнения (10) следует, что эффективная толщина диффузной части зависит от температуры, природы растворителя и концентрации ионов в растворе.

Приведенная на рис.2 схема строения ДЭС характерна для коллоидных растворов средней концентрации. При разбавлении раствора структура ДЭС приближается к структуре слоя Гуи, а при повышении концентрации – к структуре слоя Гельмгольца.

## Примеры образования ДЭС

В дисперсных системах ДЭС возникает на поверхности частиц твердой фазы в объеме жидкой или газообразной дисперсионной среды. Частицу дисперсной фазы с ДЭС в дисперсной системе называют мицеллой.

Внутреннюю часть мицеллы составляет электронейтральный *агрегат* основного вещества частицы. На поверхности частицы внутри фазы образуется слой потенциалопределяющих ионов. Агрегат со слоем потенциалопределяющих ионов называют *ядром* мицеллы. Ядро с противоионами плотного слоя составляют *гранулу*, которая имеет определенный электрический заряд. Гранулу

оказывают противоионы диффузного слоя. В отличие от гранулы, мицелла в целом электронейтральна.

Подбор потенциалопределяющих и противоионов проводится по **правилу Фаянса-Пескова-Липатова**:

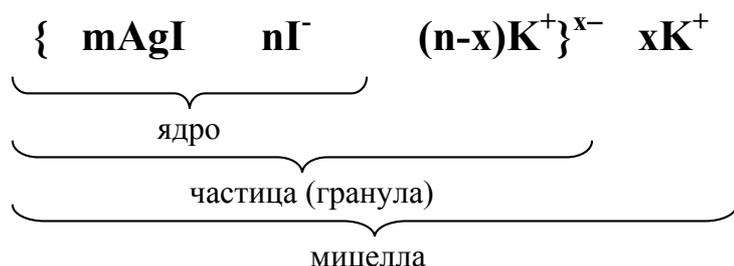
- **потенциалопределяющими** могут быть ионы, которые способны дестраивать кристаллическую решетку твердого тела, то есть входящие в состав кристаллической решетки или им изоморфные. В качестве потенциалопределяющих могут также выступать ионы, которые взаимодействуют с компонентами кристаллической решетки с образованием труднорастворимых соединений;
- **противоионами** могут быть ионы, противоположные по знаку заряда потенциалопределяющим и не образующие с ними труднорастворимых соединений;
- двойной электрический слой в целом *электронейтрален*, и суммарный заряд потенциалопределяющих ионов численно равен заряду противоионов.

Строение мицеллы рассмотрим на примере гидрозоль иодида серебра, который получают методом химической конденсации в избытке иодида калия по реакции:

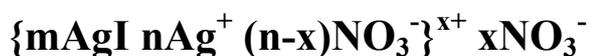


На образующихся в результате реакции **m** ультрамикроскопических кристалликах иодида серебра, являющихся агрегатом, будут адсорбироваться ионы **Г** из объема раствора, которые будут обуславливать заряд и потенциал поверхности. В результате адсорбции частицы золя приобретают отрицательный заряд, который компенсируется противоионами **K<sup>+</sup>**, и на межфазной поверхности формируется двойной электрический слой. Если количество ионов **Г**, адсорбированных на поверхности частиц, равно **n**, то, согласно правилу электронейтральности, суммарное количество противоионов **K<sup>+</sup>** в ДЭС будет равняться **n**, но часть из них (**n-x**) входит в адсорбционный слой и прочно связана с ядром мицеллы, другая часть **x** локализуется в диффузной части ДЭС.

Формула мицеллы гидрозольа иодида серебра, стабилизированного иодидом калия, может быть представлена таким образом:



Если бы при получении гидрозольа иодида серебра в качестве стабилизатора был использован нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$ , формула мицеллы была бы записана в таком виде:



Формула мицеллы является качественной, она позволяет судить о структуре поверхностных ионных слоев, но непригодна для количественной характеристики состава коллоидных частиц.

### Определение знака заряда частиц окрашенных золей

На примере гидрозольа иодида серебра было показано, что методом химической конденсации можно получить золь с положительно и отрицательно заряженными частицами.

Для окрашенных золей знак заряда частиц можно определить методом капиллярного зонда.

В его основе лежит известный факт: *при погружении в воду фильтровальной бумаги целлюлозные стенки капилляров заряжаются отрицательно, а пропитывающая бумагу вода – положительно.*

Для работы необходимо брать толстую, рыхлую фильтровальную бумагу.

На листок бумаги наносят каплю исследуемого золя. При этом золь с положительно заряженными частицами будет адсорбироваться на бумаге, и давать пятно, окрашенное в центре и бесцветное по краям, так как частицы притягиваются стенками капилляров и оседают на них. Золь с отрицательно заря-

женными частицами на бумаге не адсорбируется, и образуется равномерно окрашенное пятно.

### Электрокинетические явления. Электрокинетический потенциал

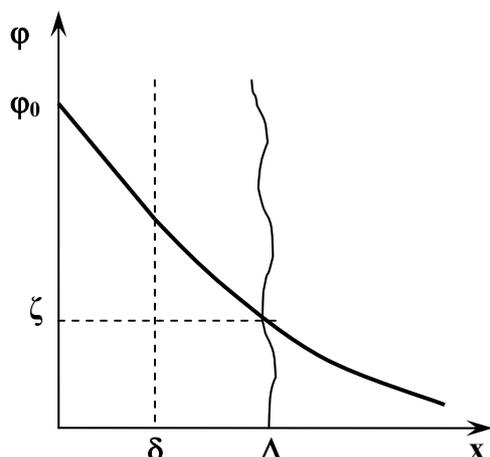


Рис.3. Положение границы скольжения в двойном электрическом слое

Протекание электрокинетических явлений в дисперсных системах возможно при наличии на границе раздела фаз ДЭС.

Несмотря на соблюдение условия электронейтральности дисперсной системы в целом, в результате относительного перемещения сопряженных фаз, связанного, например, с броуновским движением частиц, происходит разрыв двойного электрического слоя по так называемой границе или плоскости скольжения. Граница скольжения

расположена в диффузной части ДЭС, поэтому часть его противоионов отстает от движущейся частицы и остается в дисперсионной среде. В результате дисперсионная среда и дисперсная фаза оказываются противоположно заряженными. Потенциал, возникающий на границе скольжения при отрыве части диффузного слоя, называется электрокинетическим потенциалом или  $\zeta$  (дзета) - потенциалом (рис.3).

$\zeta$  - потенциал в общем случае всегда меньше потенциала диффузного слоя, и это различие тем больше, чем меньше эффективная толщина диффузного слоя. Так как  $\zeta$  - потенциал является частью общего скачка потенциала в ДЭС, величина его в большой степени будет зависеть от толщины диффузного слоя и потенциала  $\varphi_0$ , причем, чем больше  $I_{эф}$  и  $\varphi_0$ , тем больше величина  $\zeta$  - потенциала.

*Все факторы, влияющие на толщину диффузного слоя, вызывают изменение  $\zeta$  - потенциала:* понижение температуры, уменьшение диэлектрической проницаемости среды, введение в систему не взаимодействующего с поверхностью

электролита и увеличение заряда его ионов приводят к снижению электрокинетического потенциала.

$\zeta$  - потенциал следует считать одной из важнейших количественных характеристик агрегативной устойчивости.

Определение величины и знака  $\zeta$  - потенциала имеет большое значение для характеристики электрических свойств поверхностей при рассмотрении адгезии, смачивания, адсорбции и других поверхностных явлений.

Поверхностные явления, связанные с возникновением электрокинетического потенциала, впервые были исследованы в 1808 году профессором Московского университета Ф.Ф. Рейссом при постановке двух опытов по электролизу воды.

В первом использовалась U-образная трубка, перегороденная в нижней части диафрагмой из кварцевого песка. При наложении электрического поля жидкость перемещалась через диафрагму в колено трубки, в которое был погружен отрицательный электрод. По аналогии с осмосом, явление перемещения жидкости (как правило, раствора электролита) через пористые материалы и мембраны под действием разности потенциалов получило название электроосмос.

Скорость течения жидкости в пористой мембране и ее направление при постоянной напряженности электрического поля определяется свойствами мембраны и раствора электролита. Качественное изучение электроосмоса позволяет определить знак  $\zeta$  - потенциала, а количественные измерения – установить зависимость между скоростью переноса жидкости в порах мембраны и величиной электрокинетического потенциала.

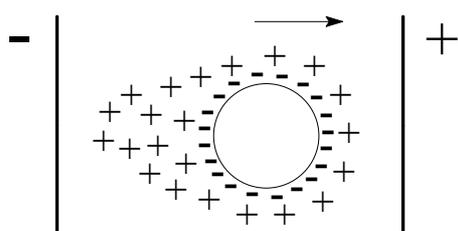


Рис.4. Схема электрофореза

Во втором опыте в слой глины погружались две трубки, которые заполнялись водой. После наложения электрического поля наблюдалось перемещение частиц глины к положительно заряженному электроду. Явление перемещения частиц дисперсной фазы в непод-

вижной дисперсионной среде в электрическом поле получило название электрофорез.

Схему движения частиц в электрическом поле иллюстрирует рис.4. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского для определения  $\zeta$  - потенциала при электрофорезе:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot u}{\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot E}, \quad (12)$$

где  $u$  – линейная скорость движения частиц дисперсной фазы в электрическом поле;  $E$  – напряженность электрического поля;  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды

Отношение  $u/E$  получило название *электрофоретическая подвижность* ( $U_{эф}$ ).

На практике может наблюдаться несовпадение экспериментально установленных значений электрофоретической подвижности со значениями, рассчитанными по уравнению Гельмгольца-Смолуховского (12). Это несовпадение объясняется двумя явлениями: релаксационным эффектом и электрофоретическим торможением.

Релаксационный эффект – нарушение симметрии диффузного слоя противоионов вокруг частицы при ее относительном движении в электрическом поле. Для восстановления (релаксации) системы требуется значительный промежуток времени, в связи с чем уменьшается эффективная напряженность электрического поля, и значение  $\zeta$  - потенциала оказывается заниженным.

Электрофоретическое торможение обусловлено сопротивлением движению частицы обратного потока противоионов, который увлекает за собой жидкость. Вследствие этого уменьшается электрофоретическая подвижность.

Электрофоретические методы определения  $\zeta$  - потенциала используются при исследовании коллоидных растворов и, в частности, растворов лиофобных зольей. Электрокинетический потенциал рассчитывают по скорости движения частиц дисперсных фаз зольей, измеренной с помощью метода подвижной границы.

Для измерения скорости электрофореза данным методом дисперсную систему помещают в U-образную трубку, в оба колена которой добавляют дисперсионную среду таким образом, чтобы наблюдалась четкая граница между дисперсной системой и истинным раствором. Проводя электрофорез при постоянной напряженности электрического поля, измеряют скорость перемещения границы дисперсной системы и раствора к электроду с зарядом, противоположным заряду частиц дисперсной фазы, которая равна скорости электрофореза. Метод подвижной границы достаточно прост и надежен, однако его невозможно использовать для определения  $\zeta$  - потенциала кинетически неустойчивых дисперсных систем.

**Потенциал течения** (*эффект Квинке*) – электрокинетическое явление, заключающееся в возникновении разности потенциалов при протекании растворов электролитов через пористые материалы и мембраны под действием разности давлений.

Возникновение потенциала течения обусловлено тем, что движущаяся по капиллярам пористого тела жидкость оказывается носителем поверхностного электрического тока (тока течения). При переносе зарядов по капилляру на его концах возникает разность потенциалов, вызывающая встречный объемный поток ионов противоположного знака. При установлении равновесия между потоками ионов разность потенциалов принимает постоянное значение, равное потенциалу течения  $U$ .

**Потенциал седиментации** (*эффект Дорна*) – электрокинетическое явление, заключающееся в возникновении разности потенциалов при осаждении частиц дисперсной фазы в жидкой дисперсионной среде. При осаждении возникает молекулярное трение, приводящее к разрыву ДЭС. При этом осадок приобретает поверхностный заряд, характерный для потенциалопределяющих ионов, а дисперсионная среда – заряд, знак которого определяется противоионами. Потенциал седиментации равен разности потенциалов на разных уровнях столба дисперсной системы с жидкой дисперсионной средой.

Главная особенность электрокинетических явлений заключается в том, что процессы, протекающие в электрическом поле с участием дисперсных систем, не подчиняются законам Фарадея.

### **Влияние электролитов на $\zeta$ - потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем**

По своему влиянию на  $\zeta$  - потенциал и агрегативную устойчивость дисперсных систем электролиты подразделяются на *индифферентные* и *неиндифферентные*. При этом влияние добавок электролитов зависит от природы и физико-химических свойств ионов, входящих в состав электролита.

**Индифферентные электролиты** не содержат в своем составе потенциалопределяющих ионов, не изменяют потенциал поверхности. Их влияние на  $\zeta$  - потенциал в общем случае сводится к увеличению плотности заряда в адсорбционном слое и уменьшению эффективной толщины диффузного слоя. Совокупность данных эффектов называется *сжатием диффузного слоя*.

**Неиндифферентные электролиты** содержат в своем составе потенциалопределяющие ионы и способны к интенсивному хемсорбционному взаимодействию с поверхностью ядра мицеллы, в результате чего изменяется поверхностная плотность заряда и потенциал поверхности.

Рассмотрим влияние добавок индифферентных и неиндифферентных электролитов на  $\zeta$  - потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных коллоидов на примере гидрозоля иодида серебра, стабилизированного иодидом калия.

Формула мицеллы исходного золя:  $\{m \text{ AgJ } n \text{ J}^- (n-x) \text{ K}^+\}^{x-} x \text{ K}^+$

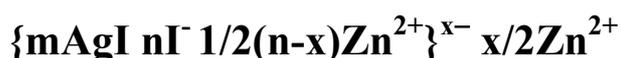
1. Влияние *индифферентных электролитов, содержащих в составе ионы, способные взаимодействовать с поверхностью только кулоновскими силами*.

Введение таких электролитов в систему способствует увеличению плотности заряда в адсорбционном слое вследствие адсорбции противоионов и сжатию диффузного слоя в результате повышения ионной силы раствора (что вызывает уменьшение  $I_{3\phi}$ ). Это приводит к снижению  $\zeta$  - потенциала и падению

агрегативной устойчивости системы. Изменение распределения потенциала для гидрозоля иодида серебра под влиянием, например, *нитрата калия* качественно иллюстрируют данные, приведенные на рис.5,а.

Если индифферентный электролит содержит ионы, отличные от противо-ионов исходного ДЭС, сжатие диффузного слоя может сопровождаться вытеснением противоионов из адсорбционного и диффузного слоев в объем раствора и адсорбцией ионов добавляемого электролита.

При введении в гидрозоль *нитрата цинка* ионы  $Zn^{2+}$  вытесняют ионы  $K^+$  из двойного электрического слоя в соответствии с закономерностями ионного обмена: *из двух ионов близких по массе лучше адсорбируется тот, который имеет больший заряд*. При действии нитрата цинка на гидрозоль иодида серебра формула мицеллы записывается следующим образом:



Влияние индифферентных электролитов на снижение  $\zeta$  - потенциала и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем увеличивается с ростом заряда противоионов (рис.5,б).

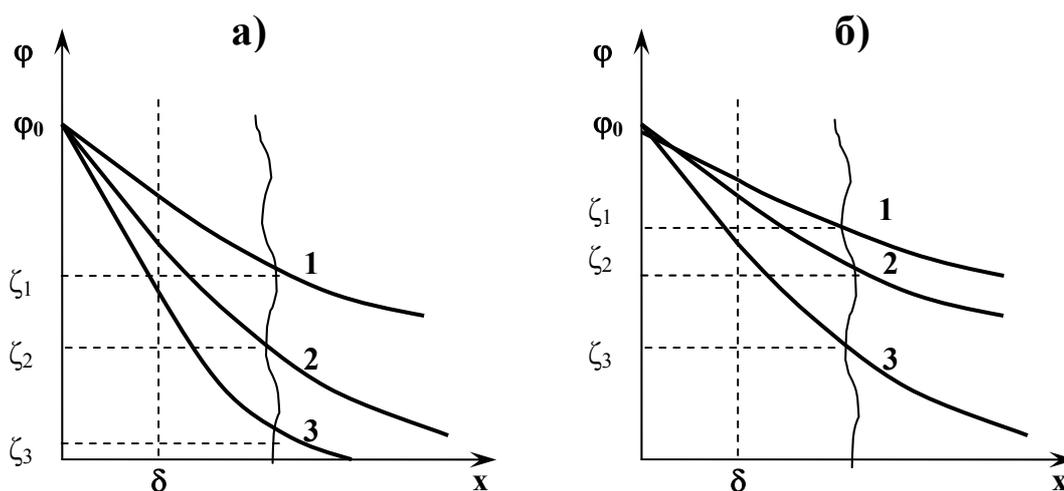


Рис.5. Влияние концентрации электролита (а) и заряда противоиона (б) на распределение потенциала в двойном электрическом слое. **а:** 1 – без добавки электролита; 2 - с добавкой электролита с концентрацией  $C_1$ ; 3 - с добавкой электролита с концентрацией  $C_2$  ( $C_2 > C_1$ ) **б:** 1 – без добавки электролита; 2 - с добавкой электролита, содержащего противоион с зарядом  $z_1 = 1$ ; 3 - с добавкой электролита, содержащего противоион с зарядом  $z_2 = 2$

2. Влияние индифферентных электролитов, содержащих ионы, склонные к специфической (за счет межмолекулярного взаимодействия) адсорбции.

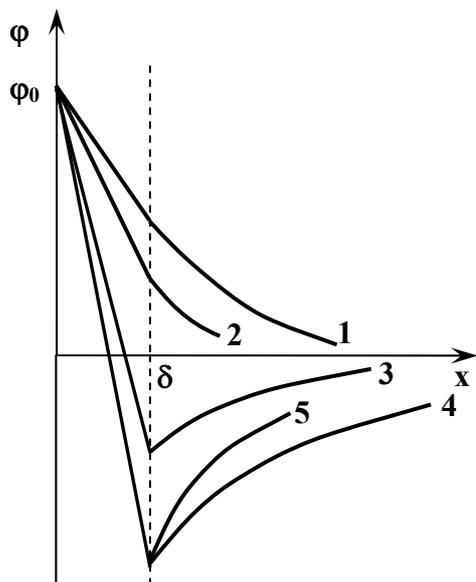


Рис.6. Влияние концентрации  $\text{Th}^{4+}$  на распределение потенциала в двойном электрическом слое. 1 – без добавки электролита; 2-5 - с добавками с различной концентрацией  $c_2 < c_3 < c_4 < c_5$

противоионов адсорбционного слоя может превысить заряд поверхности ядра мицеллы. Для восстановления электронейтральности ДЭС в диффузном слое

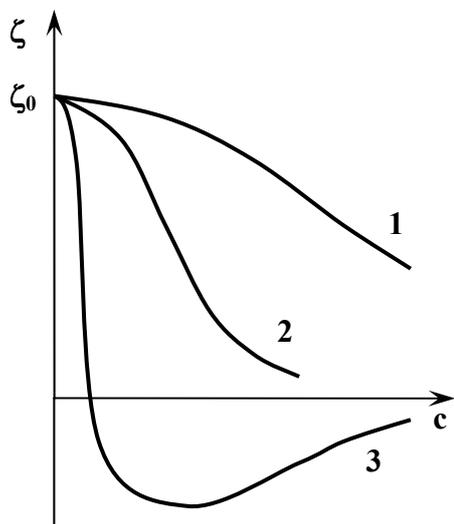


Рис.7. Влияние концентрации индифферентных электролитов на ζ- потенциал частиц золя  $\text{AgI}$ . 1 – добавка  $\text{KNO}_3$ ; 2 –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; 3 –  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

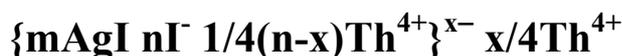
К данному типу относятся электролиты, которые содержат либо ионы малых радиусов и высоких зарядов, способные поляризовать поверхность ядра мицеллы, либо ионы большого заряда и радиуса, способные легко поляризоваться в силовом поле частицы дисперсной фазы (например,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ). Адсорбция ионов, одинаковых по знаку с противоионами, может вызвать **адсорбционную перезарядку** частицы гидрозоля. Связано это с тем, что при адсорбции за счет неэлектростатических сил заряд

должны появиться ионы, одинаковые по знаку потенциалопределяющим. В результате ДЭС приобретает трехслойную структуру.

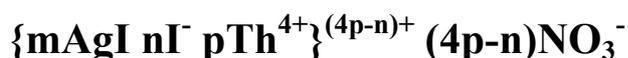
Рассмотрим действие нитрата тория на распределение потенциала в ДЭС частиц гидрозоля иодида серебра.

При низких концентрациях  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  ионы  $\text{Th}^{4+}$ , обладающие более высоким адсорбционным потенциалом, вытесняют ионы  $\text{K}^+$  в плотной и диффуз-

ной частях ДЭС:



Так как адсорбция ионов  $\text{Th}^{4+}$  происходит за счет не только электростатических сил, но и интенсивного дисперсионного взаимодействия, они накапливаются в адсорбционном слое в сверхэквивалентных количествах, и положительный заряд плотной части ДЭС превышает заряд поверхности, обусловленный адсорбцией иодид-ионов. Для компенсации избыточного положительного заряда адсорбционного слоя в диффузном слое появляются ионы  $\text{NO}_3^-$ . Происходит *адсорбционная перезарядка*:  $\varphi_0$  и  $\zeta$  - потенциал имеют разные знаки (кривая 3 рис.6). Формула мицеллы приобретает вид:



При определенных концентрациях нитрата тория  $c_4$  достигается предел адсорбции ионов  $\text{Th}^{4+}$  в плотной части, и при дальнейшем повышении концентрации электролита до  $c_5$  потенциал  $\varphi_8$  не изменяется, происходит сжатие диффузного слоя.

Зависимость  $\zeta$  - потенциала частиц иодида серебра от концентрации индифферентных электролитов показана на рис.7. Минимум на кривой 3 рис.7 отвечает концентрации, при которой достигается предел адсорбции противоионов в слое Гельмгольца. Дальнейшее повышение концентрации электролита вызывает сжатие ДЭС и снижение агрегативной устойчивости дисперсной системы. *Концентрация электролита, при которой  $\zeta$  - потенциал равен нулю, называется изоэлектрической точкой.*

Изоэлектрическое состояние наблюдается во всех случаях перезарядки коллоидных частиц.

3. Влияние *неиндифферентных электролитов, содержащих ионы, одноименные с потенциалопределяющими.*

В области низких концентраций добавка электролитов данного типа приводит к возрастанию величин адсорбции потенциалопределяющих ионов на поверхности частиц дисперсной фазы, что сопровождается ростом потенциала поверхности  $\varphi_0$  и вызывает увеличение  $\zeta$  - потенциала частиц золя и агрегативной устойчивости системы. При повышении концентрации электролита может быть

достигнут предел адсорбции потенциалопределяющих ионов на поверхности частиц. Дальнейший рост концентрации не вызывает увеличения потенциала

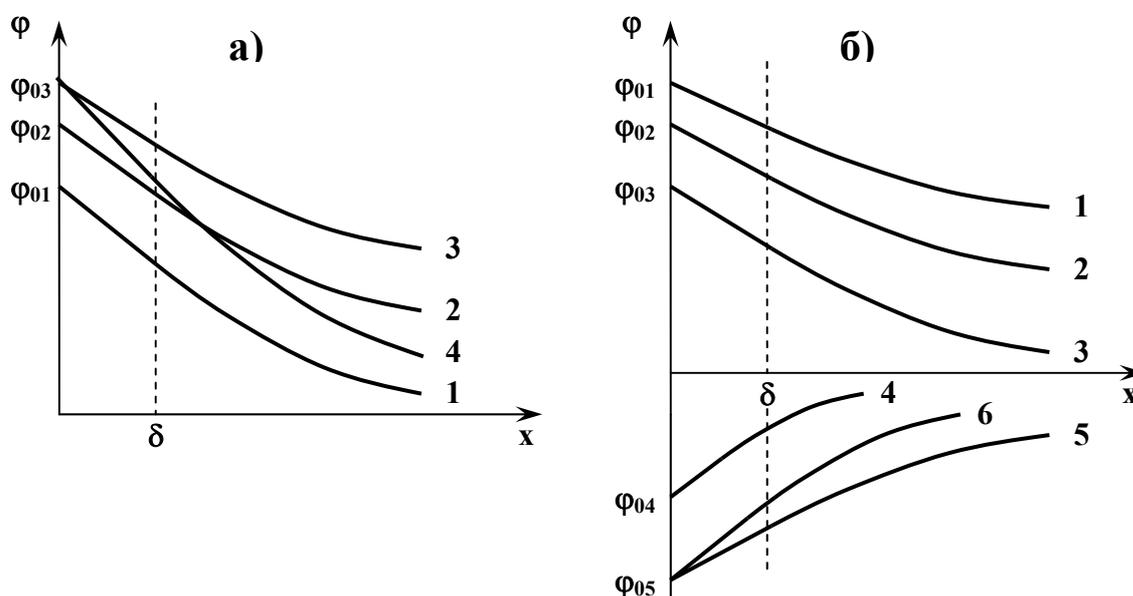


Рис.8. Влияние концентрации неиндифферентного электролита с одноименными (а) и разноименными (б) потенциалопределяющими ионами на распределение потенциала в двойном электрическом слое коллоидной частицы: 1 – без добавки электролита; 2-6 - с добавками различных концентраций  $c_2 < c_3 < c_4 < c_5 < c_6$

поверхности  $\varphi_0$  (электролит становится индифферентным по отношению к исходному золю), но приводит к сжатию диффузного слоя, обусловленному увеличением ионной силы раствора, а следовательно, к снижению  $\zeta$  - потенциала и падению агрегативной устойчивости.

В качестве примера на рис.8,а приведены кривые распределения потенциала в ДЭС частицы гидрозоля иодида серебра при различных концентрациях KI, а на рис.9 (кривая 1) - зависимость  $\zeta$  - потенциала частиц золя от концентрации иодид-ионов. Из рис.9 следует, что  $\zeta$  - потенциал частиц иодида серебра с ростом концентрации KI сначала возрастает, а потом уменьшается. Максимум на кривой 1 рис.9 соответствует концентрации  $c_3$ , при которой достигается предел адсорбции иодид - ионов на поверхности ядра мицеллы.

#### 4. Влияние неиндифферентных электролитов, содержащих ионы, разноименные с потенциалопределяющими.

Особенность влияния данного типа неиндифферентных электролитов на  $\xi$  - потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных зольей заключается в

том, что ионы электролита способны вступать в химические реакции с потенциалопределяющими ионами с образованием труднорастворимых соединений.

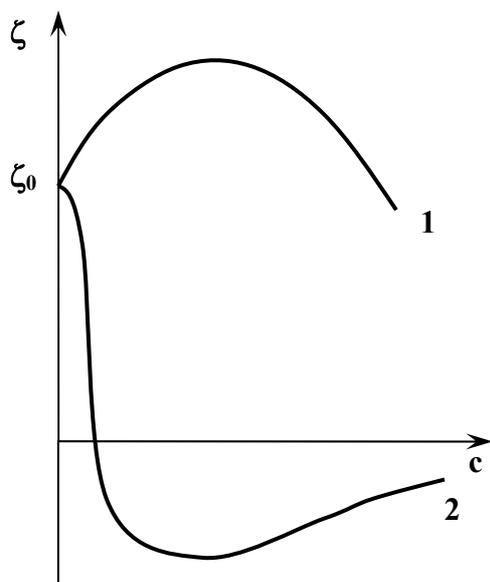
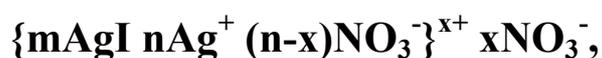


Рис. 9. Влияние концентрации неиндифферентных электролитов с одноименным (1) и разноименным (2) потенциалопределяющим ионом на ζ-адсорбционной перезарядки. Дальнейшее повышение концентрации электролита приводит к росту величин адсорбции потенциалопределяющих ионов, что вызывает увеличение φ<sub>0</sub> и ζ-потенциала частицы и повышение агрегативной устойчивости золя. При некоторых значениях концентраций может быть достигнут предел адсорбции потенциалопределяющих ионов, электролит становится индифферентным, и далее наблюдается сжатие диффузного слоя, обусловленное увеличением ионной силы раствора.

Это сопровождается снижением концентрации потенциалопределяющих ионов, что вызывает падение потенциала поверхности φ<sub>0</sub>, уменьшение ζ - потенциала частиц и агрегативной устойчивости системы. При определенной концентрации электролита происходит *химическая перезарядка поверхности частицы*, которая сопровождается изменением структуры ДЭС и природы потенциалопределяющих ионов. Наблюдается изменение знака ζ - потенциала, как и в случае ζ-адсорбционной перезарядки. Дальнейшее повышение концентрации электролита приводит к росту величин адсорбции потенциалопределяющих ионов, что вызывает увеличение φ<sub>0</sub> и ζ-потенциала частицы и повышение агрегативной устойчивости золя. При некоторых значениях концентраций может быть достигнут предел адсорбции потенциалопределяющих ионов, электролит становится индифферентным, и далее наблюдается сжатие диффузного слоя, обусловленное увеличением ионной силы раствора.

В качестве примера на рис.8,б приведены кривые распределения потенциала в двойном электрическом слое частицы гидрозоля иодида серебра при различных концентрациях нитрата серебра, а на рис.9 (кривая 2) - зависимость ζ - потенциала частиц золя от концентрации ионов Ag<sup>+</sup>. Из рис.9 следует, что ζ - потенциал частиц иодида серебра с ростом концентрации электролита уменьшается. После химической перезарядки формула мицеллы золя иодида серебра может быть записана следующим образом:



и далее действие электролита на положительно заряженную частицу золя аналогично влиянию неиндифферентного электролита, содержащего одноименные потенциалопределяющие ионы. Минимум на кривой 2 рис.9 отвечает концентрации  $c_5$ , при которой достигается предел адсорбции потенциалопределяющих ионов  $Ag^+$  на поверхности ядра мицеллы.

Таким образом, влияние добавок электролитов на  $\zeta$  - потенциал и агрегативную устойчивость дисперсных систем достаточно многообразно и определяется как химической природой и свойствами поверхности частиц дисперсных фаз, так и природой ионов, входящих в состав электролита.

### **Закономерности электролитной коагуляции лиофобных дисперсных систем**

Коагуляция под действием добавок электролитов называется электролитной коагуляцией.

Основные закономерности электролитной коагуляции лиофобных коллоидных растворов можно сформулировать следующим образом:

- Все электролиты вызывают коагуляцию дисперсных систем: индифферентные – независимо от концентрации, неиндифферентные – при введении в систему в значительных количествах.
- Минимальная концентрация электролита, вызывающая коагуляцию коллоидных систем, называется порогом коагуляции  $C_k$  (моль-экв/л).
- Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей силой* или коагулирующей способностью электролита (л/моль-экв). Коагулирующая способность численно равна объему золя, скоагулированному одним моль-экв электролита.
- Правило знака заряда: в электролите коагулирующим действием обладает ион, заряд которого противоположен по знаку заряду частиц дисперсной фазы (ион – коагулятор).
- Правило Гарди: коагуляция происходит при достижении критического значения  $\zeta$  - потенциала, по абсолютной величине равного 30 мВ. Правило

Гарди иллюстрирует прямую взаимосвязь между агрегативной устойчивостью дисперсных систем и физико-химическими характеристиками стабилизирующих ионных слоев на поверхности частиц дисперсных фаз в коллоидных растворах.

- Коагулирующая сила электролита возрастает с увеличением заряда коагулирующего иона. Данная зависимость нашла свое выражение в эмпирическом **правиле Шульце-Гарди**: коагулирующая способность иона - коагулятора возрастает пропорционально некоторой высокой степени его заряда. Из правила Шульце-Гарди следует, что коагулирующие способности одно-, двух- и трехзарядных ионов независимо от природы частиц дисперсных фаз связаны соотношением:

$$\frac{1}{C_{\text{к}}^{\text{I}}} : \frac{1}{C_{\text{к}}^{\text{II}}} : \frac{1}{C_{\text{к}}^{\text{III}}} = 1 : (20 \div 40) : (200 \div 500). \quad (13)$$

- При равном заряде коагулирующих ионов коагулирующая способность увеличивается с ростом их кристаллографического радиуса (или массы иона).
- Расположение ионов в порядке изменения коагулирующей способности называется **лиотропным рядом**:



- **Закон шестой степени Дерягина-Ландау**: коагулирующая способность иона прямо пропорциональна шестой степени его заряда:

$$\frac{1}{C_{\text{к}}^{\text{I}}} : \frac{1}{C_{\text{к}}^{\text{II}}} : \frac{1}{C_{\text{к}}^{\text{III}}} = 1^6 : 2^6 : 3^6 = 1 : 64 : 729. \quad (15)$$

## Структурно-механические свойства дисперсных систем

Структурно-механические свойства различных дисперсных систем изучает раздел коллоидной химии – физико-химическая механика или **реология**.

Реология – наука о деформациях и течении материальных тел под действием внешних напряжений.

В процессе коагуляции в результате взаимодействия коллоидных частиц происходит **структурообразование**, т.е. образование пространственной структурной сетки из частиц дисперсной фазы. Под **структурой** тел обычно понимают пространственное взаимное расположение составных частей тела: атомов, молекул, мелких частиц. Таким образом, системы, образующиеся в результате коагуляции коллоидных растворов, являются **структурированными**.

Тип и свойства структур, образующихся в коллоидных системах, зависят от характера сил взаимодействия между частицами. Все структуры в дисперсных системах подразделяются на два типа: *коагуляционные* и *конденсационно-кристаллизационные*.

**Коагуляционные структуры** типичны для свободнодисперсных систем. Они образуются за счет сил Ван-дер-Ваальса. Образованию коагуляционных структур благоприятствует несферическая форма частиц дисперсной фазы и наличие на их поверхности лиофобных участков. Отличительной особенностью подобных систем является существование между частицами дисперсной фазы прослоек дисперсионной среды, что обуславливает небольшую прочность и ярко выраженные пластические свойства структур. Такие системы легко разрушаются под воздействием внешних факторов.

Для коагуляционных структур характерны специфические свойства: тиксотропия, синерезис, реопексия.

**Тиксотропия** - это способность системы восстанавливать во времени свои прочностные свойства после ее механического разрушения. Разрушение структуры выражается в разрыве контактов между частицами дисперсной среды, а ее тиксотропное восстановление – в возобновлении этих контактов вследствие подвижности среды и броуновского движения частиц (наблюдается при нанесении лакокрасочных покрытий на поверхность).

**Реопексия** – явление, обратное тиксотропии – возникновение и упрочнение структуры в результате механического воздействия.

Синерезис – постепенное упрочнение структуры, сопровождающееся ее сжатием и высвобождением части жидкости из структурной сетки (наблюдается, например, при черствлении хлеба).

Конденсационно-кристаллизационные структуры типичны для связнодисперсных систем. Их образование обусловлено химическими силами, действующими на малых расстояниях (единицы Å), поэтому происходит их срастание с образованием жесткой объемной структуры. Подобные структуры обладают высокой прочностью и упругостью. Для них характерно разрушение без обратимого восстановления, так как частицы не могут двигаться относительно друг друга.

Обычно в коллоидных системах образуются *структуры смешанного типа*, в которых в первый период преобладают коагуляционные контакты. Постепенно эти связи между частицами упрочняются, и происходит переход к конденсационно-кристаллизационной структуре.

Характер образующихся структур определяет структурно-механические свойства системы, в том числе ее вязкость. Вязкостью (или динамической вязкостью  $\eta$ ) называют внутреннее трение между слоями данного вещества, движущимися плоскопараллельно относительно друг друга. Вязкость однозначно определяет реологические свойства идеальных жидкостей.

Величина обратная вязкости – текучесть ( $T$ ), характеризует подвижность жидкообразных тел:  $T = 1/\eta$ .

Разбавленные агрегативно устойчивые дисперсные системы не образуют структуры, и поэтому их реологические свойства близки или подобны свойствам дисперсионной среды. Зависимость вязкости этих систем от концентрации дисперсной фазы является линейной и описывается уравнением Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\phi), \quad (16)$$

где  $\eta_0$  – вязкость дисперсионной среды;  $\phi$  – объемная доля дисперсной фазы;  $\alpha$  – коэффициент формы частиц (для сферических частиц  $\alpha=2,5$ ).

Для *относительной*  $\eta_{отн}$  и *удельной*  $\eta_{уд}$  вязкости дисперсной системы уравнение Эйнштейна соответственно принимает вид:

$$\eta_{отн} = \eta/\eta_0 = 1 + \alpha\varphi; \quad (17)$$

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha\varphi. \quad (18)$$

Уравнение Эйнштейна (16) предполагает, что система несжимаема, находится в режиме ламинарного течения, скольжение между частицами и жидкостью минимально, отсутствует взаимодействие между частицами. Данное уравнение не учитывает адсорбционные, сольватные и двойные электрические поверхностные слои у частиц дисперсной фазы, наличие которых может привести к увеличению вязкости.

По зависимостям  $\eta = f(\varphi)$  и  $\eta_{уд} = f(\varphi)$  (рис. 10) определяют значение коэффициента  $\alpha$ , делают вывод о форме частиц и о применимости уравнения Эйнштейна к данной системе.

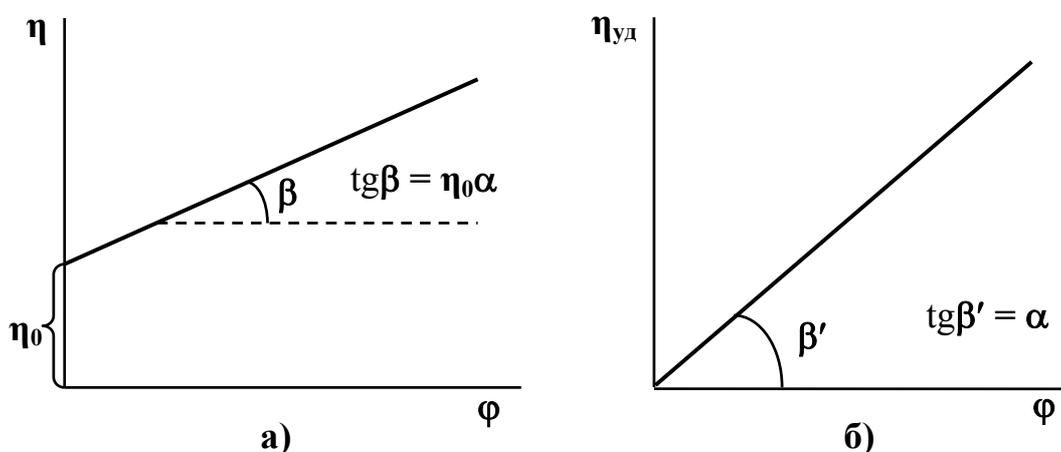


Рис.10. Зависимость динамической (а) и удельной (б) вязкости от объемной доли дисперсной фазы для систем, подчиняющихся уравнению Эйнштейна

Уравнение Эйнштейна (16) соблюдается для дисперсных систем, течение которых подчиняется закону Ньютона (*ньютоновские жидкости*):

$$\mathbf{P} = \eta \cdot d\gamma/d\tau, \quad (19)$$

где  $\mathbf{P}$  – напряжение сдвига;  $\gamma$  - деформация;  $d\gamma/d\tau$  – скорость деформации.

**Деформация** – это относительное смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность. **Напряжение**, вызывающее деформацию тела, по физическому смыслу представляет собой давление, и определяется отношением силы к площади, на которую она действует.

Графические зависимости  $d\gamma/d\tau = f(P)$ ,  $\gamma = f(P)$ ,  $\eta = f(P)$  называются **реологическими кривыми (кривыми течения)**.

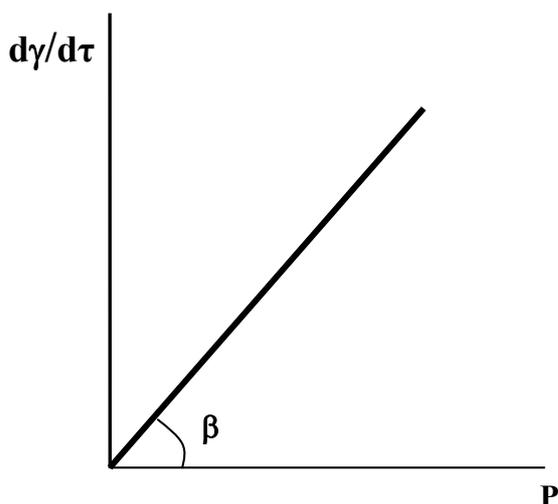


Рис. 11. Реологическая кривая ньютоновской жидкости

Значение  $\eta$  определяется как тангенс угла наклона графика зависимости  $d\gamma/d\tau = f(P)$  (рис.11) к оси напряжения. С увеличением концентрации дисперсной фазы возрастает взаимодействие между частицами, и обнаруживаются все более сильные отклонения от уравнения Эйнштейна (16). Вязкость концентрированных систем растет по экспоненте. Закон Ньютона перестает

выполняться. Эти взаимодействия сопровождаются образованием структуры, в которой частицы определенным образом ориентированы относительно друг друга. Такие системы называются **неньютоновскими жидкостями**.

Рост взаимодействия между частицами приводит к тому, что структура упрочняется, и жидкообразное тело переходит в твердообразное. При этом у системы появляется **предел текучести**  $P_T$  – минимальное напряжение, при котором тело начинает течь. Предел текучести характеризует усилие, необходимое для разрушения структуры тела, т.е. ее прочность.

Для вязко - пластического тела справедливо **уравнение Бингама**:

$$P = P_T + \eta^* \cdot d\gamma/d\tau, \quad (20)$$

где  $\eta^*$  – **пластическая вязкость**, характеризующая способность структуры к разрушению при изменении нагрузки.

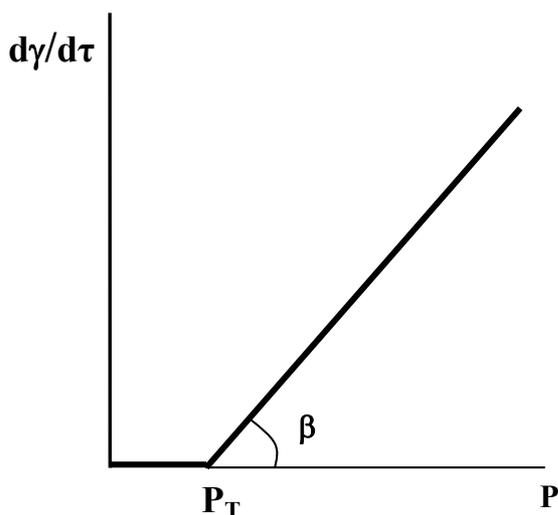


Рис.12. Реологическая кривая вязко-пластического тела

Значение  $\eta^*$ , так же как и  $\eta$ , определяется как котангенс угла наклона графика зависимости  $d\gamma/d\tau = f(P)$  (рис.12) к оси напряжения.

Различия между ньютоновской и пластической вязкостью видны из соотношения между ними:

$$\eta = \eta^* + \frac{P_T}{d\gamma/d\tau}, \quad (21)$$

Величина  $\eta^*$  является частью ньютоновской вязкости и не учитывает прочности структуры, характеризуемой пределом текучести  $P_T$ , но отражает скорость ее разрушения.

В зависимости от того, описывается ли поведение реального тела уравнением Бингама (20), твердообразные системы подразделяются на *бингамовские* и *небингамовские*.

Вязкость растворов полимеров не подчиняется уравнению Эйнштейна (16). С повышением концентрации растворов  $\eta_{уд}$  растет по кривой, обращенной выпуклой частью к оси концентраций. Значения  $\alpha$  для растворов ВМС оказываются значительно больше, чем 2,5 ( $\alpha = 100 \div 300$ ).

Для растворов полимеров используют понятие приведенной вязкости, рассчитываемой по соотношению:

$$\eta_{прив} = \eta_{уд}/c = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}. \quad (22)$$

Путем экстраполяции величины приведенной вязкости к нулевой концентрации раствора (рис.13) находят значение характеристической вязкости:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{уд}/c) = K M^a. \quad (23)$$

Уравнение (23) называется уравнением Марка-Куна-Хаувинка и связывает характеристическую вязкость с молекулярной массой полимера.

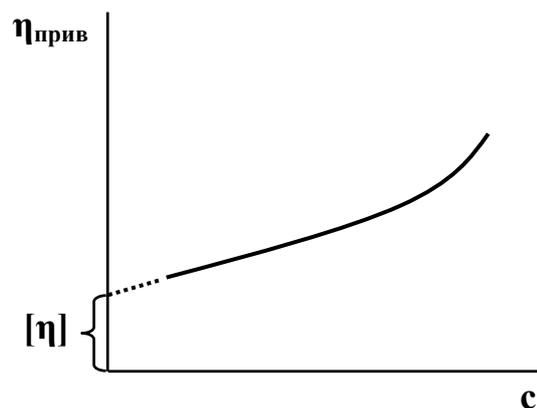


Рис. 13. Зависимость приведенной вязкости от концентрации

$K$  и  $a$  в уравнении (23) – величины, постоянные для полимеров одного гомологического ряда и растворителя. Константу  $K$  определяют независимым методом, например, по значению молекулярной массы низкомолекулярных членов полимергомологического ряда. Постоянная  $a$  отражает форму и плотность клубка макромолекулы и зависит от природы растворителя.

Одним из основных экспериментальных методов определения вязкости жидкообразных систем является вискозиметрия. Используемые для измерения вязкости специальные приборы называются вискозиметрами.

Для исследования реологических свойств относительно невязких (маловязких) жидкостей используются *капиллярные вискозиметры*.

Согласно уравнению Пуазейля (получающемуся путем интегрирования уравнения Ньютона), при ламинарном течении определенного объема жидкости  $V$  с вязкостью  $\eta$  по капилляру вискозиметра длиной  $L$  и радиусом  $r$  за время  $\tau$  и при разнице давлений на концах капилляра  $\Delta P$  объемная скорость течения жидкости  $U$  будет определяться соотношением:

$$U = \frac{V}{\tau} = \frac{\pi r^4}{8\eta L} \Delta P. \quad (24)$$

При истечении через вискозиметр одинаковых объемов жидкостей только под действием силы тяжести выполняются соотношения:

$$\frac{\eta}{\rho\tau} = \frac{\eta_0}{\rho_0\tau_0} = K_{\text{виск}} \quad \text{или}$$

$$\eta_0 = K_{\text{виск}} \rho_0 \tau_0 \quad \text{и} \quad \eta = K_{\text{виск}} \rho \tau, \quad (25)$$

где  $K_{\text{виск}}$  – постоянная вискозиметра, которая определяется экспериментально по времени истечения жидкости с известной вязкостью (обычно растворителя).

Для растворителя и разбавленной дисперсной системы  $\rho_0 \approx \rho$ . Тогда вязкость исследуемой системы можно определить по уравнению, являющемуся следствием из уравнения Пуазейля:

$$\eta = \eta_0 \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (26)$$

Согласно уравнению (26), измерение вязкости с помощью капиллярного вискозиметра сводится к определению времени истечения жидкости через капилляр под действием собственного веса.

## Классификация поверхностных явлений

**Поверхностные явления** – процессы, происходящие на границе раздела фаз и возникающие в результате взаимодействия сопряженных фаз. Поверхностные явления обусловлены наличием на границе раздела фаз поля нескомпенсированных межатомных, межмолекулярных сил, которое возникает вследствие разного состава и строения контактирующих фаз, различия в природе связей поверхностных атомов сопряженных фаз. Вследствие этого *поверхностные слои* приобретают особую структуру, а вещество дисперсной фазы на границе раздела приобретает особое состояние, отличное от состояния вещества в объеме неразрывной фазы.

**Поверхностный слой** – неоднородный тонкий слой, разделяющий объемные фазы и обладающий конечной толщиной и объемом.

Основным условием существования межфазной поверхности и дисперсных систем является наличие твердой или жидкой фазы, при этом их объемная структура существенно влияет на свойства *поверхностного слоя*.

В дисперсных системах более инертная фаза определяет форму и строение поверхностного слоя. Для систем Ж/Г и Г/Ж структурообразующей является жидкая фаза, для других типов систем – твердая фаза.

Высокая подвижность молекул жидкости в поверхностном слое и объеме неразрывной фазы обусловлена высокой интенсивностью диффузионных процессов, явлениями испарения и конденсации. Несмотря на то, что интенсивность данных процессов зависит от температуры, межмолекулярные силы обеспечивают поддержание поверхностного слоя жидкости постоянной толщины. Вследствие высокой подвижности молекул жидкости образуют гладкие сплошные поверхности, характеризующиеся свойством эквипотенциальности, т.е. энергетической эквивалентности всех частиц поверхностного слоя.

Поверхности твердых тел значительно более инертны по сравнению с межфазными слоями жидкостей, в то же время следует учитывать пластические свойства твердых тел. Поверхностные слои твердых тел не являются эквипотенциальными: микротрещины, поры, шероховатости обуславливают наличие на межфазной поверхности твердых тел центров избыточной энергии.

Наиболее распространенная классификация поверхностных явлений основана на объединенном уравнении I и II законов термодинамики, которое для любой гетерогенной системы имеет вид:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \phi dq. \quad (27)$$

$$(1) \quad (2) \quad (3) \quad (4) \quad (5) \quad (6)$$

На основании анализа данного уравнения можно выделить пять направлений превращения поверхностной энергии (4), соответствующих определенным поверхностным явлениям:

- в *энергию Гиббса* (4)  $\rightleftharpoons$  (1) (образование или разрушение межфазной поверхности);

- в *теплоту* (4)  $\rightleftharpoons$  (2) (поверхностные явления, протекающие с выделением или поглощением теплоты);

- в *механическую энергию* (4)  $\rightleftharpoons$  (3) (адгезия, смачивание, растекание, флотация, физическая адсорбция);

- в *химическую энергию* (4)  $\rightleftharpoons$  (5) (химическая адсорбция, адгезия);

- в *электрическую энергию* (4)  $\rightleftharpoons$  (6) (ионообменная адсорбция, образование ДЭС, электроповерхностные явления).

## Поверхностное натяжение как фактор интенсивности поверхностной энергии

Поверхностное натяжение – фактор интенсивности поверхностной энергии, обусловленный нескомпенсированным полем межмолекулярных сил на межфазной поверхности.

С точки зрения термодинамики поверхностное натяжение представляет собой частную производную любого из термодинамических потенциалов системы по величине межфазной поверхности:

$$\sigma = (\partial U / \partial S)_{s, v, n} = (\partial H / \partial S)_{s, p, n} = (\partial F / \partial S)_{T, v, n} = (\partial G / \partial S)_{T, p, n} . \quad (28)$$

Термодинамическое определение поверхностного натяжения аналогично определению химического потенциала, но поверхностное натяжение характеризует состояние вещества на межфазной поверхности, а химический потенциал – состояние вещества в объеме гомогенной фазы.

По физическому смыслу поверхностное натяжение – это работа, затрачиваемая на образование межфазной поверхности и приведенная к единице площади поверхности, или поверхностная энергия единичной поверхности (Дж / м<sup>2</sup>).

## Термодинамические закономерности формирования поверхностного слоя

Основным условием равновесия в гетерогенных системах является положительное значение энергии Гиббса образования межфазной поверхности. Молекулы вещества, локализованные в межфазных слоях, обладают избыточной энергией по сравнению с молекулами вещества, распределенными в объеме гомогенной фазы дисперсных систем (так как появляются на поверхности в результате разрыва межмолекулярных связей). Вследствие этого увеличение площади межфазной поверхности сопровождается увеличением поверхностной энергии ( $\Delta G > 0$ ).

Обратный процесс - уменьшение площади межфазной поверхности - сопровождается понижением значения поверхностной энергии ( $\Delta G < 0$ ), то есть

протекает *самопроизвольно*.

Таким образом, *поверхностный слой формируется в результате самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии*.

Самопроизвольное уменьшение поверхностной энергии может происходить за счет:

- 1) уменьшения площади межфазной поверхности в результате агрегации частиц дисперсной фазы (коагуляции твердых частиц или коалесценции капель жидкости);
- 2) снижения поверхностного натяжения в результате адгезии, ***адсорбции***, образования двойных электрических слоев и других явлений.

*Возникновение поверхностных явлений является следствием стремления системы к самопроизвольному уменьшению поверхностного натяжения на границе раздела фаз.*

## **Основные определения и способы классификации адсорбционных процессов**

Адсорбция относится к явлениям, происходящим вследствие самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии.

**Адсорбция** – процесс самопроизвольного перераспределения концентрации компонентов гетерогенной системы между поверхностным слоем и объемными фазами.

При увеличении концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой наблюдается *положительная адсорбция*, при уменьшении концентрации – *отрицательная адсорбция*.

В многокомпонентных системах в поверхностный слой предпочтительнее переходит компонент, который сильнее снижает межфазное натяжение.

Более плотную фазу, на которой происходит адсорбция, называют **адсорбентом**. Вещество, перераспределяемое между объемной фазой и поверхностным слоем, обозначают термином **адсорбат**.

Процесс адсорбции может являться обратимым. В этом случае при опре-

деленных условиях часть адсорбированных молекул может перейти из поверхностного слоя в объем фазы. Процесс, обратный адсорбции, называют десорбцией.

### ***Классификация адсорбционных процессов по агрегатному состоянию взаимодействующих фаз***

В зависимости от агрегатного состояния смежных фаз различают следующие типы адсорбционных процессов:

- адсорбция газов на твердых адсорбентах;
- адсорбция растворенных веществ на границах раздела «твердое тело – жидкость» и «жидкость – жидкость»;
- адсорбция поверхностно-активных веществ на границе раздела «жидкость – газ».

### ***Классификация адсорбционных процессов по механизму взаимодействия адсорбента и адсорбата***

Адсорбцию можно рассматривать как взаимодействие молекул адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента. По механизму их взаимодействия различают следующие виды адсорбции:

1) ***физическая адсорбция*** – взаимодействие между молекулами адсорбата и адсорбента осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса. Межмолекулярное взаимодействие (силы Ван-дер-Ваальса) имеет электростатическую природу. При физической адсорбции скорость установления адсорбционного равновесия не зависит от температуры (адсорбция неактивированная), энергия адсорбционного взаимодействия составляет обычно менее 10 кДж/моль.

2) ***химическая адсорбция (хемосорбция)*** – присоединение молекул адсорбата к активным центрам адсорбента происходит в результате протекания химических реакций различных типов (за исключением реакций ионного обмена). Энергия адсорбционного взаимодействия может достигать сотен кДж/моль. На поверхности адсорбента образуются устойчивые химические соединения. Хемосорбция может быть как активированной, так и неактивированной, но все-

гда локализованной (молекулы адсорбата жестко связаны с центрами адсорбции на поверхности адсорбента).

## Термодинамика адсорбционных процессов

Основными концентрационными и энергетическими параметрами при описании адсорбционных равновесий являются *величины адсорбции* и *теплоты адсорбции*.

Для количественного описания адсорбционных процессов применяют две величины.

1) **Полная адсорбция** – полное количество адсорбата в поверхностном слое, отнесенное к единице площади поверхности или массы адсорбента. Обозначение –  $a$ ; размерность: моль/м<sup>2</sup>, моль/кг.  $a = \frac{n_i^v}{m}$ ;  $a = \frac{n_i^v}{S}$ .

2) **Гиббсовская (избыточная) адсорбция** – избыточное количество адсорбата в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объемной фазе того же объема, что и поверхностный слой, отнесенное к единице площади поверхности или массы адсорбента. Обозначение –  $\Gamma$  (гамма); размерность: моль/м<sup>2</sup>, моль/кг.  $\Gamma = \frac{n_i^s}{m}$ ;  $\Gamma = \frac{n_i^s}{S}$ .

Связь между абсолютной и избыточной адсорбцией можно проиллюстрировать с помощью уравнения:

$$a = \Gamma + c \cdot h, \quad (29)$$

где  $c$  – равновесная концентрация вещества в объеме фазы, моль/м<sup>3</sup>;

$h$  - толщина поверхностного слоя.

Графические зависимости величины адсорбции ( $a$ ) от различных факторов приведены на рис.14.

Основные зависимости, которые определяются экспериментально, - изотермы адсорбции. Изобары, изопикны и изостеры адсорбции получают из экспериментальных изотерм путем взаимного перестроения.

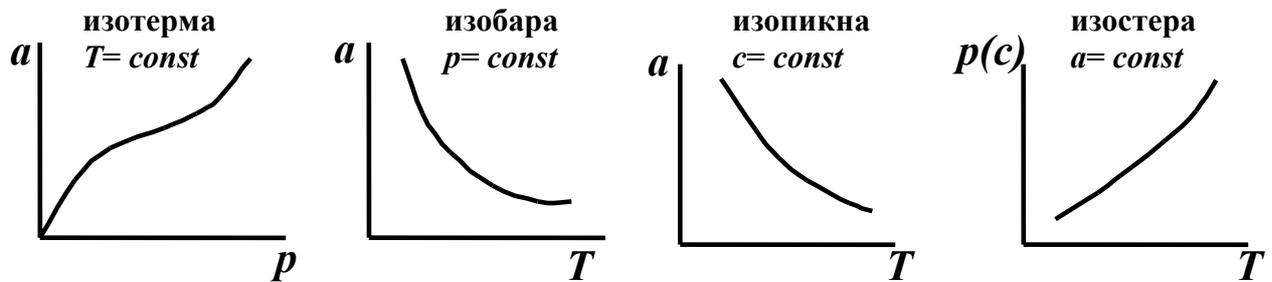


Рис. 14. Основные адсорбционные зависимости

Теплоты адсорбции являются основными термодинамическими характеристиками процесса адсорбции. Их значения непосредственно связаны с энергиями адсорбционных связей.

**Теплота адсорбции** – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается при переходе адсорбата из объемной фазы в поверхностный слой.

В процессах адсорбции из газовой фазы теплота адсорбции выделяется (процесс является экзотермическим), при адсорбции из растворов может наблюдаться эндотермический эффект, обусловленный десольватацией молекул адсорбата и активных центров поверхности адсорбента.

Различают *интегральную и дифференциальную теплоты адсорбции*.

**Интегральная теплота адсорбции**  $Q_a$  – количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при адсорбции данного количества адсорбата на  $1 \text{ м}^2$  или  $1 \text{ кг}$  чистого адсорбента ( $\text{Дж}/\text{м}^2$ ,  $\text{Дж}/\text{кг}$ ).

**Дифференциальная теплота адсорбции**  $\Delta_a H$  - количество теплоты, которое выделяется или поглощается при адсорбции  $1 \text{ моль}$  адсорбата на бесконечно большой поверхности адсорбента на данном этапе процесса адсорбции при постоянстве степени заполнения адсорбционного объема ( $\text{Дж}/\text{моль}$ ).

Степень заполнения  $\theta$  - доля адсорбционного объема, занятая молекулами адсорбата.

Зависимости интегральной теплоты адсорбции от величины адсорбции (степени заполнения) на *однородной поверхности* и *неоднородной поверхности* представлены на рис.15,а, аналогичные зависимости дифференциальной теплоты адсорбции – на рис.15,б.

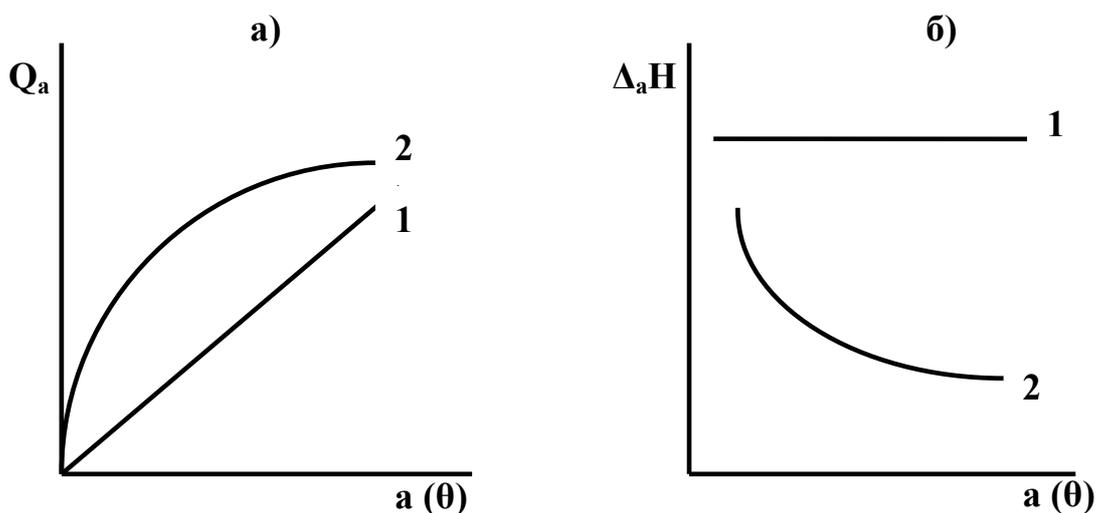


Рис.15. Зависимости теплот адсорбции от степени заполнения поверхности: 1-для однородной поверхности, 2 – для неоднородной поверхности

**Неоднородность поверхности** означает, что на ней имеются активные центры – участки с повышенной адсорбционной способностью.

По типу неоднородности различают:

- 1) *химическую неоднородность*, обусловленную различным химическим составом поверхности;
- 2) *структурную неоднородность*, обусловленную дефектами кристаллической решетки.

Интегральные теплоты адсорбции определяют с помощью прямых калориметрических измерений. Дифференциальные теплоты адсорбции можно рассчитать по изостерам адсорбции (зависимость  $p=f(T)$ ).

Уравнение изостеры адсорбции:

$$\ln p = \frac{\Delta_a H}{RT} + \text{const} . \quad (30)$$

Согласно уравнению (30) дифференциальная (изостерическая) теплота адсорбции определяется по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах  $\ln p=f(1/T)$  (рис.16):  $\Delta_a H = R \operatorname{tg} \beta$ .

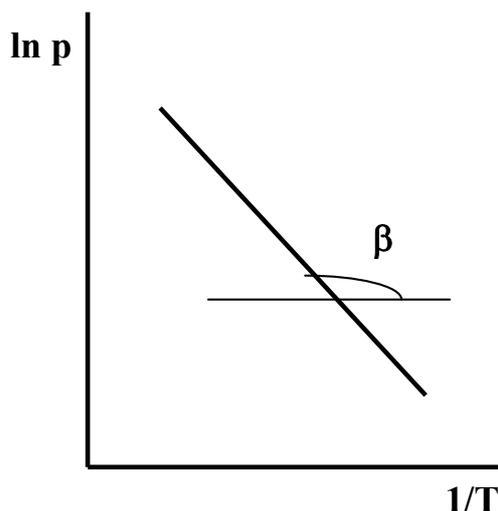


Рис. 16. Зависимость для расчета дифференциальной (изостерической) теплоты адсорбции

Если адсорбционные равновесия исследованы при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , то дифференциальная теплота адсорбции может быть рассчитана по уравнению:

$$\Delta_a H = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{p_2}{p_1}}{T_1 - T_2}. \quad (31)$$

## Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса

В состоянии динамического равновесия между адсорбентом и адсорбатом изменение энергии Гиббса гетерогенной системы  $\Delta G = 0$ , термодинамика процесса адсорбции описывается уравнением, получившим название **фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса**:

$$- d\sigma = \sum \Gamma_i \cdot d\mu_i. \quad (32)$$

Данное уравнение является универсальным, так как справедливо для всех типов адсорбционных процессов.

Частные случаи адсорбционного уравнения Гиббса.

1. Адсорбция из растворов на твердых и жидких поверхностях.

$$\Gamma_i = - \frac{a_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da_i}. \quad (33)$$

Для разбавленных растворов принимаем  $a_i = c_i$ , тогда:

$$\Gamma_i = - \frac{c_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc_i}. \quad (34)$$

2. Адсорбция из газовой фазы на твердых поверхностях.

$$\Gamma_i = -\frac{p_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dp_i}. \quad (35)$$

На практике адсорбционное уравнение Гиббса позволяет по данным измерения поверхностного натяжения при различных значениях концентрации жидкости или равновесного давления газа рассчитать величину адсорбции веществ в межфазном слое, для которого определено поверхностное натяжение.

### Закономерности адсорбции на гладких поверхностях

Математическое описание закономерностей адсорбционных процессов сводится, как правило, к установлению функциональной зависимости величины полной адсорбции  $a$  от равновесной концентрации адсорбата в объеме жидкой фазы или его равновесного давления в газовой фазе (изотермы адсорбции).

#### Изотерма Генри

Согласно закону Генри, величина адсорбции пропорциональна давлению газа или концентрации растворенного вещества:

$$a = K_G p, \quad (36)$$

где  $p$  – давление пара адсорбата в объемной фазе,

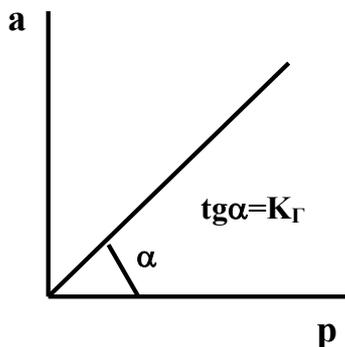


Рис.17. Изотерма Генри

$K_G$  – константа Генри, равная отношению активностей распределяемого компонента в адсорбционном слое и объемной фазе. Из уравнения (36) следует, что зависимость адсорбции от давления является линейной (рис.17), и чем больше константа Генри, тем больше угол наклона прямой.

При адсорбции на твердых адсорбентах область действия данного закона ограничивается малыми значениями равновесного давления (концентрации) адсорбата.

### Изотерма мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра основана на представлениях об адсорбции как о квазихимическом процессе.

Основные положения теории Ленгмюра:

- адсорбция осуществляется за счет насыщаемых сил, действующих на малых расстояниях;

- ограниченность межфазной поверхности приводит к адсорбционному насыщению адсорбента по мере увеличения концентрации (давления) распределяемого вещества (образованию плотноупакованного слоя);

- адсорбция локализована на отдельных энергетически эквивалентных центрах, каждый из которых может взаимодействовать только с одной молекулой адсорбата, в результате чего образуется мономолекулярный адсорбционный слой;

- адсорбированные молекулы в поверхностном слое не взаимодействуют друг с другом.

Уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра:

$$a = a_m \cdot \frac{bp}{1 + bp}, \quad (37)$$

где  $a_m$  - *величина предельной адсорбции* – количество адсорбата, необходимое для заполнения всей поверхности адсорбента насыщенным монослоем;

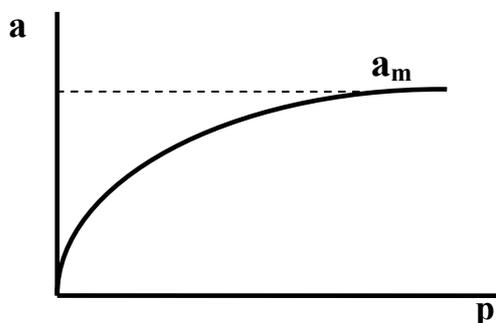


Рис. 18. Изотерма мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

$b$  – адсорбционный коэффициент или константа адсорбционного равновесия, характеризующая сродство между адсорбатом и адсорбентом. Чем оно сильнее, тем выше величина константы равновесия адсорбции при одинаковых значениях равновесной концентрации или равновесного давления.

### Анализ уравнения Ленгмюра.

1. В области малых давлений адсорбата  $bp \ll 1$

$$a = a_m bp = K_r p - \text{изотерма Генри.}$$

2. В области высоких давлений адсорбата  $bp \gg 1$

$$a = a_m.$$

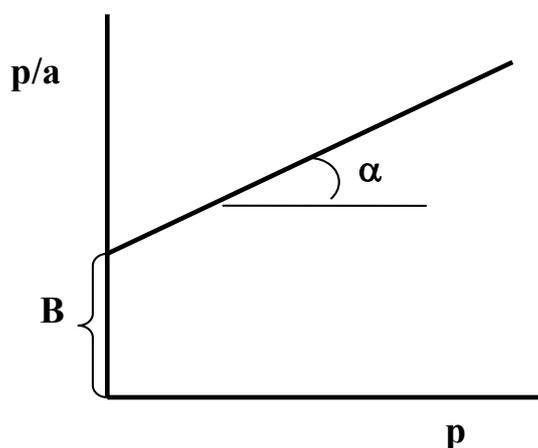
3. В области средних давлений адсорбата

$$a = a_m \cdot \frac{bp}{1 + bp}.$$

Адсорбционный коэффициент и предельную адсорбцию определяют из линейной формы уравнения (37)

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{1}{a_m} \cdot p. \quad (38)$$

С этой целью экспериментальные данные представляют в координатах  $p/a - p$ , как показано на рис.19. Котангенс угла  $\alpha$  наклона прямой равен величине предельной адсорбции  $a_m$ , а отрезок  $B$  равен  $1/a_m b$ .



Уравнение Ленгмюра применимо только при образовании мономолекулярных адсорбционных слоев на энергетически однородных поверхностях.

Рис.19. Линейзация уравнения изотермы Ленгмюра

### ***Полимолекулярная адсорбция. Теория БЭТ***

При протекании многих адсорбционных процессов, когда адсорбционный объем поверхности адсорбента превышает размеры молекул адсорбата, мономолекулярный слой полностью не компенсирует избыточную энергию поверхности адсорбента. В этом случае возможно образование полимолекулярных адсорбционных слоев адсорбата, в которых наряду с взаимодействием адсорбат – адсорбент необходимо учитывать взаимодействия типа адсорбат - адсорбат. ***Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ*** была разработана Брунауэром, Эмметом и Теллером. В данной теории сделано допущение об образовании последовательных комплексов адсорбционных центров адсорбента с несколькими молекулами адсорбата, что позволяет отождествить полимолекулярную адсорбцию с конденсацией. Адсорбционные силы ненасыщаемы и действуют на больших расстояниях. Поверхность адсорбента является энергетически однородной.

#### **Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции:**

$$a = a_m \cdot \frac{c \cdot p/p_s}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (c-1) \frac{p}{p_s}\right]}, \quad (39)$$

где  $c$  – константа равновесия, равная отношению константы равновесия мономолекулярной адсорбции к константе конденсации паров адсорбата;

$p_s$  – давление насыщения, при котором происходит объемная конденсация пара.

Закономерности полимолекулярной адсорбции не всегда согласуются с теоретическими положениями теории БЭТ. Наибольшее соответствие достигается в тех случаях, когда константа равновесия адсорбции намного больше константы равновесия конденсации, то есть при больших величинах константы адсорбционного равновесия.

Для расчета параметров уравнения БЭТ его выражают в линейной форме:

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_m \cdot c} + \frac{c-1}{a_m \cdot c} \cdot p/p_s \quad (40)$$

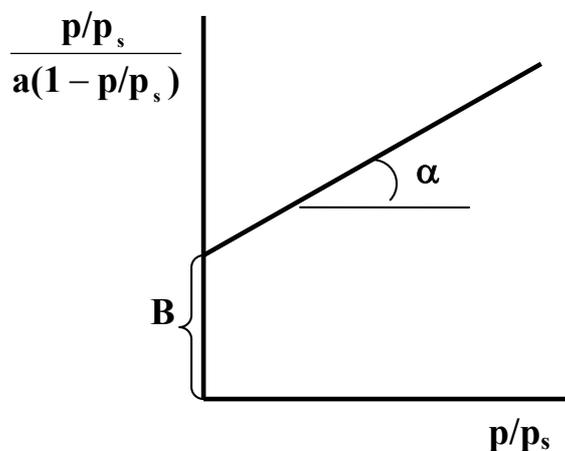


Рис.20. Линеаризация уравнения изотермы БЭТ

По данным уравнения (40) строят график в координатах, представленных на рис.20. Отрезок **B**, отсекаемый на оси ординат, соответствует величине  $1/a_m \cdot c$ , а тангенс угла наклона прямой  $\alpha$  равен  $(c-1)/a_m \cdot c$ . Совместное решение данных уравнений позволяет определить предельную адсорбцию и константу равновесия.

Одной из основных областей применения изотерм полимолекулярной адсорбции является *определение удельной поверхности адсорбентов*. Обычно для этого исследуют процесс низкотемпературной адсорбции азота или инертных газов, изотерма которого удовлетворительно описывается уравнением БЭТ.

$$S_{уд} = a_m \cdot N_A \cdot S_0 \quad \text{м}^2/\text{кг или м}^2/\text{м}^3, \quad (41)$$

где  $S_0$  – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в поверхностном слое;

$a_m$  – предельная адсорбция, определяемая по линейным координатам уравнения БЭТ (рис.20).

## Особенности адсорбции на пористых адсорбентах

Отличительной особенностью процессов адсорбции на пористых адсорбентах по сравнению с адсорбентами с гладкой поверхностью является то, что адсорбционное взаимодействие гораздо интенсивнее вследствие взаимного влияния стенок пор. Пористые тела относятся к связнодисперсным системам

типа «газ - твердое тело». Наличие развитой внутренней межфазной поверхности обуславливает высокую адсорбционную способность пористых тел. К пористым телам относят такие распространенные адсорбенты, как активированные угли, силикагели, алюмогели, цеолиты.

В зависимости от дисперсности пористые тела делят на три класса:

1) **макропористые тела** с радиусом пор более 100 нм (удельная поверхность 0,5–2 м<sup>2</sup>/г и менее);

2) **мезопористые тела** с радиусом пор 1,5-100 нм (удельная поверхность 2-10 м<sup>2</sup>/г);

3) **микропористые тела** с радиусом пор менее 0,5-1,5 нм (удельная поверхность 10–500 м<sup>2</sup>/г).

При адсорбции газов и растворенных веществ на *макропористых адсорбентах* диаметр пор значительно больше размеров молекул адсорбата. Поэтому стенки пор в данном случае могут быть рассмотрены как гладкие поверхности. Таким образом, для описания закономерностей адсорбции на макропористых адсорбентах применима теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

Для *мезопористых тел* при малых давлениях паров адсорбата характерна полимолекулярная адсорбция, а при увеличении равновесного давления наблюдается капиллярная конденсация.

При адсорбции на *микропористых адсорбентах* размеры молекул адсорбата соизмеримы с радиусом пор. При этом поля поверхностных сил активных центров, расположенных на противоположных стенках пор, перекрываются и действуют во всем объеме микропор. Для описания закономерностей адсорбции веществ в микропористых телах используется теория объемного заполнения микропор.

### ***Потенциальная теория Поляни***

В теории Поляни предполагается, что в адсорбционном пространстве действуют только дисперсионные силы, которые имеют аддитивный характер, ненасыщаемы и не зависят от температуры. Адсорбат находится в поверхност-

ных слоях адсорбента в жидком (конденсированном) состоянии вследствие сильного адсорбционного взаимодействия. Адсорбционные силы являются дальнедействующими, что приводит к образованию полимолекулярного слоя адсорбата или адсорбционного объема, величина которого рассчитывается по уравнению:

$$V = a \cdot V_m, \quad (42)$$

где  $V_m$  – мольный объем адсорбата в жидком состоянии, м<sup>3</sup>/моль.

Мерой интенсивности адсорбционного взаимодействия служит адсорбционный потенциал – работа переноса 1 моль адсорбата из объемной фазы на данную эквипотенциальную поверхность в адсорбционном объеме. Эквипотенциальная поверхность – это поверхность, повторяющая форму поверхности адсорбента, с одинаковыми значениями адсорбционного потенциала. Адсорбционный потенциал может быть рассчитан как работа сжатия 1 моль адсорбата от давления  $p$  до давления насыщенного пара  $p_s$ :

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p}. \quad (43)$$

Каждой точке изотермы адсорбции соответствуют определенные значения  $a$  и  $\ln(p_s/p)$ , по которым можно рассчитать значения  $V$  и  $\varepsilon$ . Функциональная зависимость адсорбционного потенциала от объема адсорбированного вещества получила название потенциальной кривой адсорбции или характеристической кривой адсорбента (рис.21).

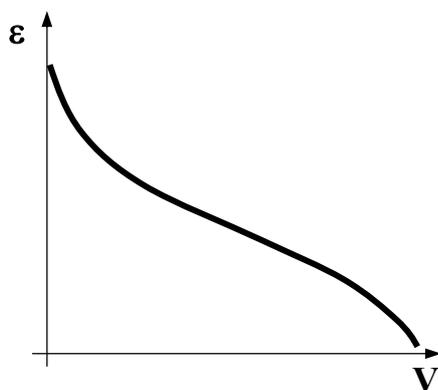


Рис.21. Характеристическая кривая адсорбента

Характеристическая кривая инвариантна по отношению к температуре:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dT}\right)_{v=\text{const}} = 0. \text{ Пользуясь температурной инвариантностью характеристической}$$

кривой, можно осуществить по уравнениям (42) и (43) переход от изотермы адсорбции при одной температуре к изотерме адсорбции при любой другой температуре.

Теория Поляни не рассматривает возможность получения уравнений изотерм адсорбции, математического описания характеристических кривых твердых адсорбентов, что является ее существенным недостатком.

### *Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ)*

ТОЗМ базируется на основных положениях теории Поляни, в дополнение к которым вводится допущение о подобии процессов адсорбции адсорбатов-гомологов на одном и том же адсорбенте.

Отношение адсорбционных потенциалов двух разных веществ, адсорбированных на данном адсорбенте, не зависит от адсорбционного объема и называется коэффициентом аффинности  $\beta$

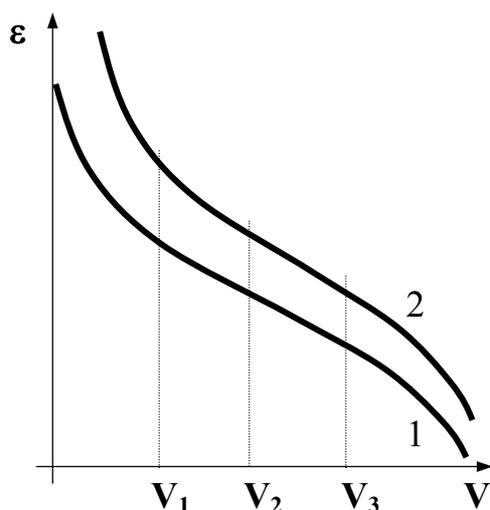


Рис.22. Подобие характеристических кривых процессов адсорбции на твердом пористом адсорбенте. 1, 2 – различные адсорбаты

$$\beta = \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)_{v_1} = \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)_{v_2} = \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)_{v_3} = \text{const} . \quad (44)$$

Согласно уравнению (44), характеристические кривые для адсорбатов – гомологов расположены параллельно друг другу, и могут быть совмещены посредством изменения масштаба (рис.22).

Коэффициент аффинности служит количественной характеристикой подобия в процессах адсорбции и может быть найден через отноше-

ние мольных объемов веществ в жидком состоянии:

$$\beta = \left( \frac{V_{m1}}{V_{m2}} \right)_T. \quad (45)$$

Зная  $\beta$ , можно по характеристической кривой одного вещества построить характеристическую кривую другого, а затем перейти к соответствующей изотерме адсорбции.

### Основное уравнение изотермы ТОЗМ:

$$a = \frac{V_n}{V_m} \exp \left[ - \left( \frac{RT}{\beta E} \right)^n \ln^n \frac{P_s}{P} \right], \quad (46)$$

где  $E$  – характеристическая энергия адсорбции;  $n$  – безразмерный параметр энергетического распределения;  $V_n$  – объем пористого пространства адсорбента. Значение параметра  $n$  определяется структурой пористого пространства твердого адсорбента. Установлено, что для мезо-, микропористых адсорбентов и цеолитов (размеры ячеек которых сравнимы с размерами отдельных молекул)  $n$  численно равен соответственно 1, 2 и 3. Возможны также и дробные значения параметра  $n$ , что чаще всего связано с бипористой структурой реальных адсорбентов, например, с одновременным наличием в твердом теле как микро-, так и мезопор.

Следует отметить, что уравнение (46) при  $n = 2$  называется *изотермой Дубинина–Радускевича*. Изотерма Дубинина–Радускевича широко используется при описании процессов адсорбции паров на твердых микропористых адсорбентах.

Согласно основному уравнению ТОЗМ, основными термодинамическими характеристиками адсорбционных равновесий в теории ТОЗМ являются объем микропор  $V_n$  и характеристическая энергия адсорбции  $E$ . Эти параметры можно найти обработкой экспериментальных изотерм адсорбции на пористых адсорбентах в линейных координатах изотермы ТОЗМ:

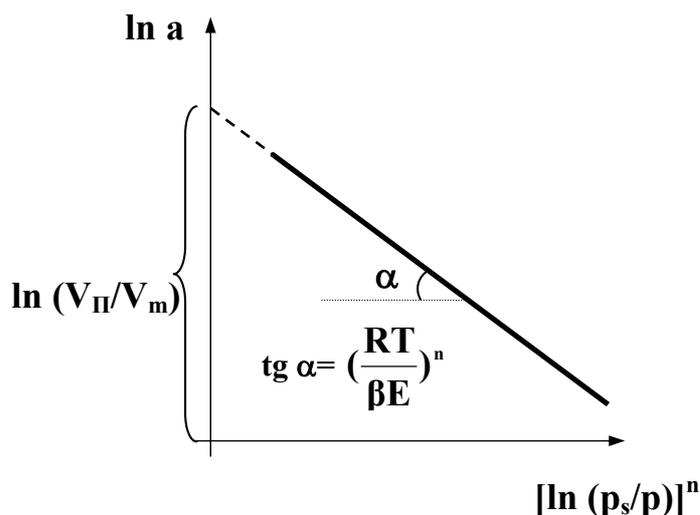


Рис.23. Изотерма адсорбции паров на твердом пористом адсорбенте в линейных координатах основного уравнения ТОЗМ

$$\ln a = \ln \frac{V_n}{V_m} - \left( \frac{RT}{\beta E} \right)^n \ln^n \frac{P_s}{P} \quad (47)$$

Пример обработки экспериментальных изотерм адсорбции паров в координатах уравнения (47) приведен на рисунке 23. Обработку проводят, подбирая такие значения параметра  $n$ , при которых зависимость величин адсорбции от давления линеаризуется в

координатах рис.23. Далее из коэффициентов уравнения линейной регрессии: тангенса угла наклона прямой и отрезка, отсекаемого на оси ординат, находят объем микропор и характеристическую энергию адсорбции.

### ***Адсорбция в мезопористых системах***

Физическая адсорбция на мезопористых адсорбентах происходит в основном по механизму капиллярной конденсации. Основываясь на закономерностях капиллярных явлений, можно утверждать, что *при условии смачивания* капиллярные силы будут втягивать адсорбат в поры, чем и обеспечивать адсорбционную способность. Чем меньше размер пор, тем сильнее капиллярное удержание адсорбата. Если поверхность *не смачивается*, наблюдается капиллярное выталкивание адсорбата из пор.

Капиллярная конденсация начинает проявляться при определенной степени заполнения адсорбента или при определенном значении давления пара, характерном для данной системы. С увеличением давления газа или пара конденсация происходит и в более крупных порах, радиус сферического мениска жидкости ( $r$ ) в которых находится в соответствии с уравнением капиллярной конденсации Томсона-Кельвина (отрицательная кривизна):

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma V_m}{rRT}, \quad (48)$$

где  $p$  – давление адсорбата;  $p_s$  – давление насыщенного пара адсорбата при заданной температуре  $T$ ;  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе раздела жидкий адсорбат – твердая поверхность адсорбента;  $V_m$  – мольный объем жидкого адсорбата;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Из уравнения (48) следует, что при смачивании, обеспечивающем отрицательную кривизну мениска конденсата (вогнутый мениск), конденсация наступает при давлении, меньшем давления насыщенного пара.

Для мезопористых адсорбентов характерна зависимость количества адсорбированного вещества ( $a$ ) от его давления в объемной фазе (изотерма адсорбции) с петлей капиллярно-конденсационного гистерезиса (рис.24). Адсорбции соответствует нижняя ветвь изотермы, а десорбции – верхняя.

Появление петли гистерезиса объясняется наличием цилиндрических пор, открытых с двух сторон. Процесс конденсации в таких порах начинается на стенках цилиндра, имеющего кривизну в два раза меньше, чем у сферы того

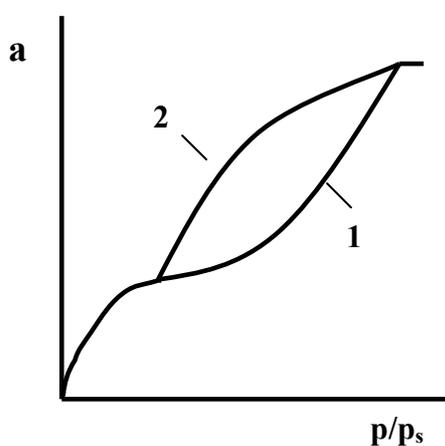


Рис. 24. Изотерма адсорбции при капиллярной конденсации: 1 – кривая адсорбции; 2 – кривая десорбции

же радиуса. Поэтому заполнение поры происходит при большем давлении пара в соответствии с уравнением (48). Конденсация на стенках цилиндрической поры приводит к уменьшению диаметра, что вызывает ее мгновенное заполнение при давлении, отвечающем началу конденсации. На концах поры образуются сферические мениски жидкости. Десорбция может начаться только при давлении, соответствующем радиусам кривизны этих менисков согласно уравнению

(48). Таким образом, опорожнение капилляра происходит при меньшем давлении, чем его заполнение.

Экспериментально полученные изотермы капиллярной конденсации можно использовать для расчета функций распределения пор по радиусам. Для этого используют десорбционную ветвь изотермы адсорбции, так как для всех без исключения пор она соответствует сферическим менискам, радиусы которых принимают за радиусы пор. Каждой точке кривой соответствуют определенные величины адсорбции  $a$  и относительное давление пара  $p/p_s$ . По величине адсорбции вычисляется объем заполненных при данном давлении пор ( $V$ ) по уравнению:

$$V_{\Pi} = AV_m . \quad (42)$$

Эффективный радиус сферического мениска ( $r$ ), соответствующий данному относительному давлению пара  $p/p_s$ , находят по уравнению Кельвина (48). Так как поры заполняются в результате капиллярной конденсации после полимолекулярной адсорбции на стенках пор, то истинное значение радиуса пор ( $r_{\Pi}$ ) равно сумме радиуса мениска при полном смачивании и толщины адсорбционного слоя  $t_{\text{адс}}$  :

$$r_{\Pi} = r + t_{\text{адс}} . \quad (49)$$

Зная  $V_{\Pi}$  и соответствующие значения  $r_{\Pi}$ , строят интегральную кривую распределения, типичный вид которой представлен на рис.25,а. Чтобы избежать случайных погрешностей, интегральную кривую сглаживают и после этого с помощью графического дифференцирования строят дифференциальную кривую распределения (рис.25,б). Каждая точка на интегральной кривой распределения, например,  $V_1$  при  $r_1$  дает объем пор с радиусами от минимального до  $r_1$ . По этой кривой можно определить объем пор  $\Delta V = V_2 - V_1$  с радиусами от  $r_1$  до  $r_2$  и общий объем пор  $V_0$ .

По дифференциальной кривой распределения объем пор (или доля от общего объема пор), размеры которых лежат в пределах от  $r_1$  до  $r_2$ , определяется площадью, заключенной между осью абсцисс, кривой и ординатами  $r_1$  и  $r_2$ . Чем резче выражен максимум и уже дифференциальная кривая, тем меньше различаются поры по размерам.

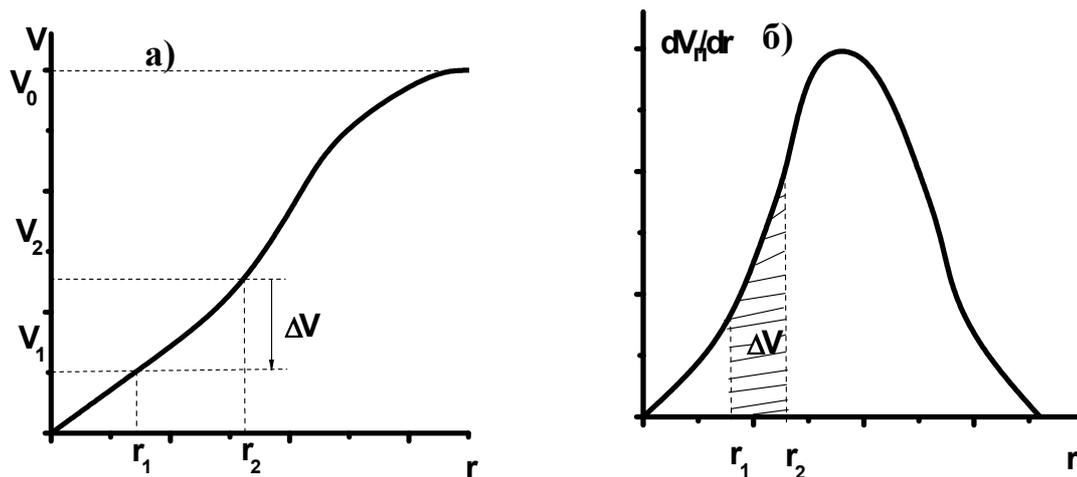


Рис. 25. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения объема пор по их радиусам

## **Адсорбция на границе раздела фаз жидкость - жидкость и жидкость – газ**

Поверхность жидкости в отличие от поверхности твердого тела всегда является энергетически и геометрически однородной. Адсорбционные силы невелики и не являются дальнедействующими. Адсорбция протекает в мономолекулярном слое, величина адсорбционного объема незначительна, следовательно, полная и избыточная адсорбция практически равны друг другу. Адсорбция не является локализованной.

### *Поверхностная активность. Адсорбция ПАВ из растворов*

В адсорбционном уравнении Гиббса для разбавленных растворов (34) влияние природы веществ на адсорбцию отражает производная  $(d\sigma / dc)$ . Эта величина является характеристикой поведения адсорбата при адсорбции на межфазной поверхности.

В зависимости от знака производной растворенные вещества подразделяют на поверхностно-активные ( $d\sigma / dc < 0$ ) и поверхностно-инактивные ( $d\sigma / dc > 0$ ). О поверхностной активности или инактивности какого-либо вещества можно говорить только по отношению к конкретному растворителю.



П. А. Ребиндер предложил использовать в качестве характеристической константы адсорбции растворенных веществ величину производной  $(d\sigma / dc)$ , взятой с обратным знаком, при стремлении концентрации ПАВ к нулю и назвал ее поверхностной активностью:

$$g = - (d\sigma / dc)_{c \rightarrow 0} . \quad (50)$$

Поверхностная активность является важнейшей адсорбционной характеристикой веществ, определяющей их физико-химические свойства и области

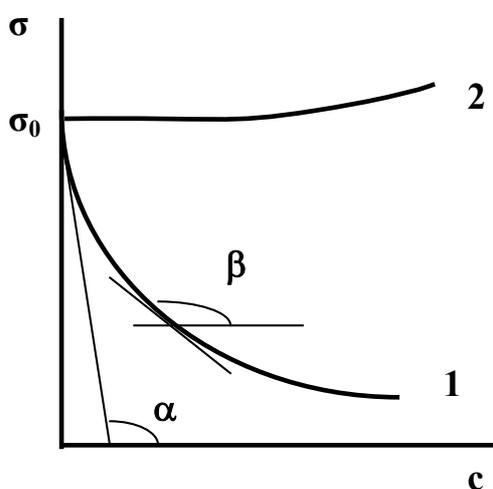


Рис.27. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации поверхностно-активного (1) и поверхностно-инактивного (2) вещества

практического применения. Физический смысл поверхностной активности состоит в том, что она представляет *силу, удерживающую 1 моль адсорбата в поверхностном слое и рассчитанную на единицу гиббсовской адсорбции*.

Поверхностная активность ПАВ графически определяется как отрицательный тангенс угла наклона  $\alpha$  касательной, проведенной к изотерме поверхностного натяжения в точке ее пересечения с осью ординат (рис.27).

Используя уравнение Гиббса для разбавленных растворов (34), по изотерме поверхностного натяжения можно рассчитать величину избыточной адсорбции при любом заданном значении концентрации, определяя величину производной  $d\sigma / dc$  по тангенсу угла наклона  $\beta$  касательной к кривой  $\sigma - c$  в точке, отвечающей заданной концентрации (рис.27).

При исследовании гомологических рядов кислот, спиртов и других органических соединений обнаружены четкие изменения поверхностной активности в каждом ряду.

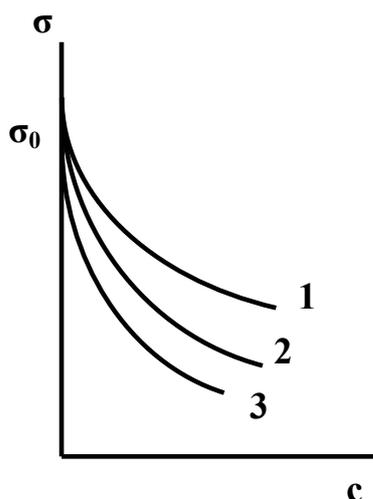


Рис.28. Семейство изотерм поверхностного натяжения для гомологического ряда ПАВ: 1- пропионовая; 2-масляная;3- валериановая кислоты

На основании большого экспериментального материала сформулировано правило Дюкло – Траубе: поверхностная активность увеличивается в 3 - 3,5 раза при удлинении углеводородного радикала на одно звено (группу  $-\text{CH}_2-$ ). Иллюстрацией правила Дюкло-Траубе служит семейство изотерм поверхностного натяжения для гомологического ряда ПАВ (рис.28).

Изотермы адсорбции для гомологического ряда ПАВ имеют характерный вид, изображенный на рис.29. Адсорбция возрастает с увеличением длины углеводородного радикала,

но для всех членов ряда изотермы адсорбции асимптотически приближаются к одному и тому же значению предельной адсорбции. Существование этого предельного значения объясняется тем, что при высоких концентрациях ПАВ образуется конденсированная пленка (рис. 26). При вертикальной ориентации молекулы изменение длины цепи не изменяет площади, занятой молекулой в поверхностном слое, и, следовательно, не изменяет числа молекул, приходящихся на единицу площади, пропорционального предельной адсорбции  $a_m$ .

По данным адсорбционных измерений можно определить геометрические размеры молекулы ПАВ: длину молекулы  $\ell$  и площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ в насыщенном монослое

$s_0$ .

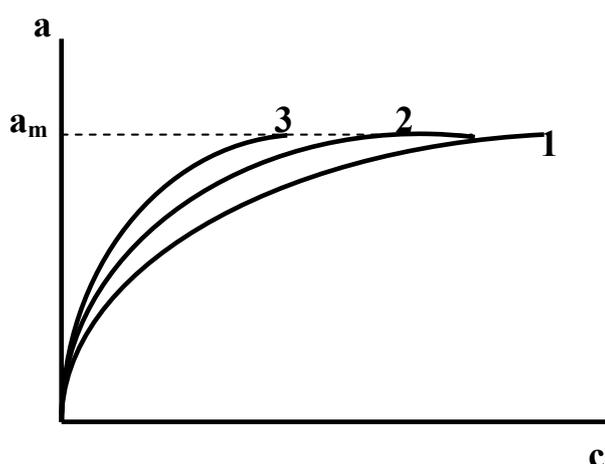


Рис.29. Семейство изотерм адсорбции для гомологического ряда ПАВ: 1- пропионовая; 2-масляная;3- валериановая кислоты

$$s_0 = 1/(a_m \cdot N_A), \quad (51)$$

$$\ell = (a_m \cdot M)/\rho, \quad (52)$$

где  $M$  – молярная масса ПАВ,  $\rho$  - плотность ПАВ.

Зависимость поверхностного натяжения жидкости от концентрации ПАВ эмпирическим путем установил Шишковский.

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + A c) - \text{уравнение Шишковского}, \quad (53)$$

где  $B$  – константа гомологического ряда;

$A$  – константа индивидуального гомолога.

Совместное решение уравнений Ленгмюра (37) и Гиббса (34) приводит к следующему уравнению изотермы поверхностного натяжения:

$$\sigma = \sigma_0 - a_m RT \ln(1 + bc). \quad (54)$$

Сопоставив уравнения (53) и (54), можно установить *физический смысл констант уравнения Шишковского*:

$B = a_m RT$  – константа, определяемая удельной поверхностью адсорбента и площадью, занимаемой полярной группой молекулы адсорбата на границе раздела фаз;

$A = b$  – константа равновесия адсорбции ПАВ, характеризующая процесс адсорбции индивидуального гомолога.

В гомологическом ряду ПАВ коэффициент  $B$  в уравнении (53) не изменяется, а коэффициент  $A$  увеличивается в 3 – 3,5 раза при переходе от предыдущего члена ряда к последующему. Это согласуется с отмеченным выше фактом возрастания величины адсорбции в гомологическом ряду и существованием одинакового предельного значения адсорбции для всех членов ряда (рис.29).

Следует обратить внимание на то, что уравнение Гиббса (34), выведенное на основе термодинамических представлений, и уравнение изотермы Ленгмюра (37), в сущности, тождественны, т.к. выражают распределение вещества между объемной фазой и поверхностным слоем. Указанное обстоятельство легко подтвердить тем, что, пользуясь уравнением Шишковского (53), можно перейти от уравнения Гиббса к уравнению Ленгмюра.

## Адсорбция на границе раздела фаз твердое тело – жидкость (адсорбция из растворов)

Адсорбция из растворов – процесс более сложный, чем адсорбция из газовой фазы, т.к. наряду с силовым полем твердой фазы необходимо учитывать межмолекулярные взаимодействия в жидкой фазе. Адсорбция имеет конкурентный или вытеснительный характер, т.к. из жидкой фазы адсорбируются два компонента – растворенное вещество и растворитель. Теплоты адсорбции из растворов ниже, чем теплоты адсорбции того же адсорбата на том же адсорбенте из газовой фазы. Адсорбция может сопровождаться эндотермическим эффектом, что невозможно при адсорбции из газовой фазы. Скорость процессов адсорбции из растворов ниже, чем из газовой фазы вследствие меньших коэффициентов диффузии в жидкости. Наряду с межмолекулярным взаимодействием при адсорбции из растворов существенный вклад вносит кулоновское взаимодействие.

Одной из основных закономерностей адсорбции из растворов является **правило Траубе**: при адсорбции органических соединений – членов одного гомологического ряда величина адсорбции возрастает в 1,5 раза с увеличением длины углеводородного радикала на группу -CH<sub>2</sub> -.

Правило соблюдается в области низких концентраций растворенного вещества при температурах, близких к 298 К.

Правило Траубе не выполняется для гомологов с очень короткой или очень длинной углеводородной цепью и в области высоких концентраций адсорбата. Уменьшение адсорбции с ростом длины углеводородного радикала называется *обращением правила Траубе*.

Вторая закономерность, связанная с полярностью адсорбата и адсорбента, определяет условия выбора того или иного адсорбента в конкретных случаях и имеет поэтому большое значение для практики.

Твердые адсорбенты по полярности могут быть **гетерополярными** (с ионной кристаллической решеткой) и **гомополярными** (с атомной или молекулярной кристаллической решеткой). К гетерополярным адсорбентам относятся не-

органические окислы, соли, силикагель, алюмогель. К гомополярным адсорбентам относятся активированный уголь, графит, тальк.

**Правило уравнивания полярностей Ребиндера:** процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей.

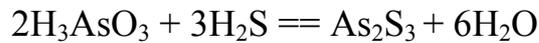
Согласно правилу Ребиндера на *гетерополярных адсорбентах преимущественно адсорбируются полярные адсорбаты из неполярных растворителей, а на гомополярных адсорбентах – неполярные адсорбаты из полярных растворителей.*

Например, для адсорбции бензойной кислоты из водного раствора следует применять гомополярный адсорбент – активированный уголь, для адсорбции ее из раствора в бензоле – гетерополярный адсорбент, например, силикагель. Если применить силикагель для водного раствора, произойдет адсорбция полярных молекул воды и условия для адсорбции молекул кислоты окажутся неблагоприятными.

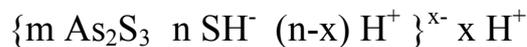
Явление адсорбции из растворов широко используют для разделения многокомпонентных систем. Этот метод анализа и разделения, называемый *хроматографией*, был разработан русским ученым Цветом в начале XX в. Различные компоненты раствора адсорбируются на разных уровнях высоты хроматографической колонки с адсорбентом. После циклов промывания растворителем в колонке обнаруживаются резко очерченные зоны, располагающиеся сверху вниз в порядке уменьшения адсорбционной способности. Разрезая колонку по зонам и затем десорбируя, можно препаративно разделить компоненты.

## Примеры решения задач

1. Определить, к какому электроду должны перемещаться частицы золя, полученного методом химической конденсации в избытке  $\text{H}_2\text{S}$ :



*Решение.* Потенциалопределяющими ионами в соответствии с правилом Фаянса-Пескова-Липатова в данном случае могут быть ионы  $\text{SH}^-$ , так как в состав агрегата входят ионы серы. Противоионами адсорбционного и диффузного слоев являются ионы  $\text{H}^+$ . Таким образом, формула мицеллы гидрозоль сульфида мышьяка записывается следующим образом:



Частицы имеют отрицательный заряд ( $x^-$ ), следовательно, при электрофорезе будут перемещаться к положительному электроду (аноду).

2. Вычислить  $\zeta$  - потенциал частиц гидрозоль сернокислого бария, полученного методом химической конденсации в избытке хлорида бария, если приложенная внешняя разность потенциалов равна 240 В, расстояние между электродами 30 см, перемещение частиц за 10 минут составляет 14,36 мм, диэлектрическая проницаемость воды 81, вязкость воды  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с. Указать, к какому электроду движутся частицы данного золя при электрофорезе. Написать формулу мицеллы.

*Решение.* Стабилизатором гидрозоль по условию задачи является хлорид бария. В соответствии с правилом Фаянса-Пескова-Липатова потенциалопределяющие ионы –  $\text{Ba}^{2+}$ . Противоионами являются  $\text{Cl}^-$ .

Формула мицеллы:  $\{m \text{BaSO}_4 \quad n \text{Ba}^{2+} \quad 2(n-x) \text{Cl}^-\}^{2x+} \quad 2x \text{Cl}^-$

Частицы имеют положительный заряд ( $2x^+$ ), следовательно, при электрофорезе будут перемещаться к отрицательному электроду (катоде).

Значение  $\zeta$  - потенциала рассчитываем по уравнению Гельмгольца-

Смолуховского: 
$$\zeta = \frac{\eta \cdot u}{\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot E}$$

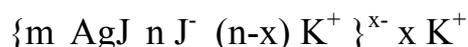
$$u = 14,36 \cdot 10^{-3} / 600 = 2,39 \cdot 10^{-5} \text{ м/с};$$

$$E = 240 / 0,30 = 800 \text{ В/м};$$

$$\zeta = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 2,39 \cdot 10^{-5}}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 81 \cdot 800} = 0,042 \text{ В} = 42 \text{ мВ}.$$

3. Золь иодида серебра, получаемый методом химической конденсации в избытке иодида калия, коагулируют растворами сульфата калия и ацетата кальция. Коагулирующее действие какого электролита сильнее?

*Решение.* Запишем формулу мицеллы:



Поскольку частица гидрозоля имеет отрицательный заряд ( $x^-$ ), коагулирующим действием в электролите обладает катион. Согласно правилу Шульце-Гарди, коагулирующая способность увеличивается с ростом заряда. Так как заряд иона  $\text{Ca}^{2+}$  выше заряда иона  $\text{K}^+$ , то коагулирующее действие  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  сильнее.

4. В воде содержатся ультрамикроскопические радиоактивные частицы. Для очистки воды от них предложено вводить электролиты: хлорид алюминия или фосфат натрия. Предварительно установлено, что частицы при электрофорезе движутся к катоду. Какой электролит следует предпочесть в данном случае?

*Решение.* Поскольку электрофоретическое движение направлено к отрицательному электроду, частицы имеют положительный заряд. Следовательно, согласно правилу Шульце-Гарди, коагулирующим действием в электролите обладает отрицательно заряженный ион – анион, с ростом заряда которого коагулирую-

щая способность увеличивается. Так как заряд иона  $\text{PO}_4^{3-}$  выше заряда иона  $\text{Cl}^-$ , коагулирующее действие фосфата натрия сильнее, чем хлорида алюминия. Для очистки воды следует использовать  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

5. В три пробирки налито по  $5 \text{ см}^3$  гидрозоля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Для начала коагуляции в гидрозоль добавили  $4 \text{ см}^3$  3н.  $\text{KCl}$ ,  $2 \text{ см}^3$  0,1 н.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $3,9 \text{ см}^3$  0,005 н.  $\text{K}_3\text{AsO}_4$ .

Рассчитать соотношение коагулирующих способностей электролитов и сопоставить его с соотношением, получаемым в соответствии с законом шестой степени Дерягина-Ландау. Определить знак заряда частиц гидрозоля.

*Решение.* Пороги коагуляции рассчитываем по формуле:

$$C_{\text{к}} = \frac{C_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}}}{V_{\text{золя}} + V_{\text{эл}}}$$

$$C_{\text{к}}^{\text{I}} = \frac{3 \cdot 4}{5 + 4} = 1,330 \text{Г} \cdot \text{экв} / \text{л};$$

$$C_{\text{к}}^{\text{II}} = \frac{0,1 \cdot 2}{5 + 2} = 0,029 \text{Г} \cdot \text{экв} / \text{л};$$

$$C_{\text{к}}^{\text{III}} = \frac{0,005 \cdot 3,9}{5 + 3,9} = 0,002 \text{Г} \cdot \text{экв} / \text{л}.$$

Вычисляем значения коагулирующих способностей:

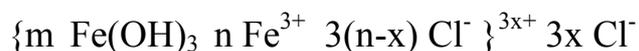
$$1/C_{\text{к}}^{\text{I}} = 0,75 \text{ л/Г-экв}; \quad 1/C_{\text{к}}^{\text{II}} = 35,00 \text{ л/Г-экв}; \quad 1/C_{\text{к}}^{\text{III}} = 500,00 \text{ л/Г-экв}.$$

Рассчитываем соотношение коагулирующих способностей:

$$1/C_{\text{к}}^{\text{I}} : 1/C_{\text{к}}^{\text{II}} : 1/C_{\text{к}}^{\text{III}} = 0,75 : 35,00 : 500,00 = 1 : 47 : 667.$$

Полученное соотношение хорошо согласуется с законом шестой степени, в соответствии с которым  $1/C_{\text{к}}^{\text{I}} : 1/C_{\text{к}}^{\text{II}} : 1/C_{\text{к}}^{\text{III}} = 1^6 : 2^6 : 3^6 = 1 : 64 : 729$ .

Так как закон шестой степени выполняется в данном случае для электролитов с различным зарядом аниона ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ), частица гидрозоля имеет положительный заряд:



6. Порог коагуляции гидрозоль металлического золота, вызываемой NaCl, равен 24 ммоль-экв/л, а K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 11,5 ммоль-экв/л. Используя правило Шульце-Гарди и закон шестой степени Дерягина-Ландау, определить знак заряда частиц золя и рассчитать пороги коагуляции для следующих электролитов: CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

*Решение.* Электролиты хлорид натрия и сульфат калия различаются величиной заряда аниона, входящего в состав электролита. При этом порог коагуляции уменьшается с ростом заряда аниона. Следовательно, согласно правилу Шульце-Гарди, анион является ионом-коагулятором.

Значит, пороги коагуляции, вызываемой хлоридами натрия, кальция и алюминия, будут равны 24 ммоль-экв/л. Пороги коагуляции, вызываемой сульфатами калия, магния и алюминия, будут равны 11,5 ммоль-экв/л. Порог коагуляции, вызываемой нитратом тория, будет немного ниже, чем для хлорида натрия, т.к. масса нитрат-иона больше массы хлорид-иона, а, значит, его коагулирующее действие выше.

7. Определить вязкость машинного масла, если через капилляр длиной 6 см и диаметром 1 мм оно протекает со скоростью  $2,04 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>/с под давлением в 100 Па.

*Решение.* Согласно уравнению Пуазейля

$$\eta = \frac{V}{\tau} = \frac{\pi r^4}{8UL} \Delta P$$

$$\eta = \frac{3,14 \cdot (0,5 \cdot 10^{-3})^4 \cdot 100}{8 \cdot 6 \cdot 10^{-2} \cdot 2,04 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-6}} = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

8. При измерении вязкости растворов полистирола в толуоле с помощью капиллярного вискозиметра получены следующие данные:

С, г/л.....	0	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
Время истечения раствора $\tau$ , с .....	97,6	115,1	120,2	124,5	129,9	134,9

Рассчитать значения относительной, удельной, приведенной вязкости растворов.

*Решение.* Относительная вязкость определяется как отношение вязкости раствора к вязкости чистого растворителя:

$$\eta_{\text{отн}} = \eta / \eta_0 .$$

Удельная вязкость представляет собой приращение вязкости за счет растворенного вещества, отнесенное к вязкости растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1.$$

Согласно уравнению Пуазейля можно записать:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad \text{и} \quad \eta_{\text{уд}} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1, \quad \text{где } \tau \text{ и } \tau_0 - \text{ время истечения раствора и растворителя.}$$

ля.

Приведенная вязкость  $\eta_{\text{пр}}$  есть отношение удельной вязкости к концентрации

раствора С: 
$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C} .$$

Результаты расчета приведены ниже:

Концентрация раствора С, г/л	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
$\eta_{\text{отн}}$	1,184	1,231	1,276	1,330	1,382
$\eta_{\text{уд}}$	0,184	0,231	0,276	0,330	0,382
$\eta_{\text{уд}}/C$ , л/г	0,108	0,109	0,110	0,111	0,112

9. Ниже приведены экспериментальные данные по адсорбции азота на  $\text{TiO}_2$  (рутиле) при 75 К:

$p \cdot 10^{-2}$ , Па	60,94	116,41	169,84	218,65	272,25
a, моль/кг	0,367	0,417	0,467	0,512	0,567

Построить график, соответствующий линейному уравнению БЭТ. Найти константы  $a_m$  и  $c$ . Рассчитать удельную поверхность адсорбента. Давление насыщенного пара азота при указанной температуре  $p_s = 78,3 \cdot 10^3$  Па, площадь, занимаемая одной молекулой азота,  $s_0 = 0,16$  нм<sup>2</sup>.

*Решение.* В линейной форме уравнение БЭТ имеет вид (40):

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_m \cdot c} + \frac{c-1}{a_m \cdot c} \cdot p/p_s.$$

Вначале рассчитываем значения  $p/p_s$  и  $\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)}$ :

$p/p_s$	0,078	0,149	0,217	0,279	0,348
$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)}$ , кг/моль	0,219	0,420	0,593	0,756	0,941

По этим данным строим график в координатах уравнения БЭТ в линейной форме (рис.20). Из графика находим:

$$B = 1/a_m \cdot c = 0,027; \quad \text{tg } \alpha = (c-1)/a_m \cdot c = 2,61$$

Откуда  $a_m = 37,9 \cdot 10^{-2}$  моль/кг;  $c = 97,7$ . Удельную поверхность рассчитываем по уравнению (41):

$$S_{\text{уд}} = a_m \cdot N_A \cdot S_0 = 37,9 \cdot 10^{-2} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 16 \cdot 10^{-20} = 36,51 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$$

10. Вычислить предельный адсорбционный объем активированного угля БАУ по изотерме адсорбции бензола:

$p/p_s$	$a$ , МОЛЬ/КГ	$p/p_s$	$a$ , МОЛЬ/КГ	$p/p_s$	$a$ , МОЛЬ/КГ
$1,33 \cdot 10^{-6}$	0,50	$1,63 \cdot 10^{-2}$	2,25	0,327	2,86
$2,13 \cdot 10^{-5}$	0,85	$3,77 \cdot 10^{-2}$	2,39	0,460	3,00
$1,21 \cdot 10^{-4}$	1,18	$9,47 \cdot 10^{-2}$	2,56	0,657	3,19
$5,60 \cdot 10^{-4}$	1,55	0,201	2,74	0,847	4,47

Мольный объем бензола  $V_m = 89 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ .

*Решение.* Проверим применимость уравнения (46) к экспериментальным дан-

ным. С этой целью вычислим  $\ln a$  и  $(\ln \frac{p_s}{p})^2$ :

$(\ln \frac{p_s}{p})^2$	$\ln a$	$(\ln \frac{p_s}{p})^2$	$\ln a$	$(\ln \frac{p_s}{p})^2$	$\ln a$
183,07	-0,693	16,92	0,811	1,22	1,051
115,71	-0,163	10,77	0,871	0,60	1,099
81,35	0,166	5,57	0,940	0,17	1,160
56,11	0,438	2,55	1,008	0,03	1,498

По полученным данным построим график зависимости  $\ln a = f[(\ln \frac{p_s}{p})^2]$

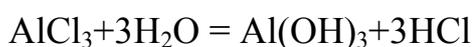
(рис. 23). По отрезку, отсекаемому на оси ординат, находим  $\ln (V_{II}/V_m) = 1,0$  и  $V_{II} = 2,42 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

### Задачи для самостоятельного решения

1. Гидрозоль гидроксида кобальта получен смешением равных объемов растворов  $\text{CoSO}_4$  и  $\text{NaOH}$ . Пороги коагуляции электролитов для данного золя равны (ммоль · экв/л):  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - 315$ ;  $\text{NaCl} - 330$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 20$ ;  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 - 0,6$ . У какого из электролитов –  $\text{CoSO}_4$  или  $\text{NaOH}$  – концентрация больше? Ответ обосновать. Написать формулу мицеллы золя, вычислить коагулирующую силу каждого из электролитов и проверить соблюдение правила Шульце-Гарди.

2. Какой из электролитов –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  или  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  – может выступать в качестве стабилизатора гидрозоля сульфита кальция  $\text{CaSO}_3$ , получаемого методом химической конденсации? Написать и объяснить строение мицеллы гидрозоля. Вычислить порог коагуляции данного золя хлоридом алюминия, если коагулирующая сила хлорида натрия по отношению к данному золю составляет  $3 \text{ л/моль} \cdot \text{экв}$ .

3. Указать, к какому электроду должны двигаться частицы гидроксида алюминия, образующиеся при гидролизе. Принять, что гидролиз протекает неполно:



4. Рассчитать электрофоретическую скорость частиц золя алюминия в этилацетате при градиенте потенциала  $2 \cdot 10^2 \text{ В/м}$ , если известно, что  $\zeta$ -потенциал частиц равен  $42 \text{ мВ}$ , диэлектрическая проницаемость среды равна  $6$ , вязкость –  $0,43 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ , электрическая постоянная вакуума  $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ .

5. Пороги коагуляции гидрозоля сернистого мышьяка  $\text{As}_2\text{S}_3$  для электролитов  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$  соответственно равны  $500$ ;  $7,2$ ;  $0,93 \text{ ммоль} \cdot \text{экв/л}$ . Определить знак заряда частиц. Написать формулу мицеллы гидрозоля. Рассчитать соотношение коагулирующих способностей электролитов и сопоставить его с соотношением, получаемым в соответствии с правилом Дерягина – Ландау.

6. Вычислить  $\zeta$ -потенциал частиц гидрозоля гидроксида железа, если приложенная внешняя разность потенциалов равна  $170 \text{ В}$ , расстояние между электродами  $45 \text{ см}$ , перемещение частиц к катоду за  $30 \text{ минут}$  составляет  $12 \text{ мм}$ , диэлектрическая проницаемость среды  $78,2$ , вязкость –  $8,94 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$ . Определить, какой электролит являлся стабилизатором при получении гидрозоля методом химической конденсации. Написать формулу мицеллы.

7. Порог коагуляции гидрозоль металлического золота с отрицательно заряженными частицами под действием KCl равен 49 ммоль-экв/л. Используя правило Шульце-Гарди и закон шестой степени Дерягина-Ландау, рассчитать пороги коагуляции для следующих электролитов:  $K_2SO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $Th(NO_3)_4$ .

8. Рассчитать  $\zeta$  - потенциал частиц кварцевого стекла, а также эффективную толщину диффузного слоя, если скорости передвижения этих частиц в водных растворах NaCl концентрацией  $5 \cdot 10^{-4}$  и  $67 \cdot 10^{-3}$  моль/л равны соответственно 2,2 и 0,4 мкм/с при постоянной напряженности электрического поля 100 В/м. Вязкость растворов  $1,14 \cdot 10^{-3}$  Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 82, температура 288 К.

9. Частицы аэросила  $SiO_2$  в водной среде при pH=6,2 имеют  $\zeta$  - потенциал, равный – 34,7 мВ. На какое расстояние и к какому электроду сместятся частицы за 30 мин, если напряжение на электродах 110 В, расстояние между ними 25 см, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1, вязкость  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

10. Для получения коллоидного раствора  $Cu(OH)_2$  использовали 10 мл раствора  $CuSO_4$  с концентрацией 0,025 н. и 5 мл раствора KOH с концентрацией 0,005 н.

Указать:

- 1) метод и способ получения гидрозоля;
- 2) электролит-стабилизатор;
- 3) название составных частей мицеллы данного золя;
- 4) каким образом протекает электрофорез в данной системе;
- 5) какой из электролитов –  $Th(NO_3)_4$  или  $K_3AsO_4$  обладает наибольшей коагулирующей способностью;
- 6) какие изменения произойдут в системе при введении значительного количества KOH.

11. Для получения коллоидного раствора  $\text{BaSO}_4$  использовали 12 мл раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией 0,020 н. и 24 мл раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 0,015 н.

Указать:

- 1) метод и способ получения гидрозоль;
- 2) электролит-стабилизатор;
- 3) ионы, которые могут быть потенциалопределяющими в соответствии с правилом Фаянса-Пескова-Липатова для данного золь;
- 4) знак заряда частицы, исходя из формулы мицеллы;
- 5) различны ли коагулирующие способности  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{LiCl}$  по отношению к данному золю;
- 6) добавка какого электролита приводит к увеличению эффективной толщины диффузного слоя.

12. Написать мицеллу гидрозоль иодида свинца, полученного методом химической конденсации в избытке нитрата свинца. Провести анализ влияния добавок неиндифферентных электролитов на распределение потенциала в ДЭС частиц золь, а также влияния концентрации этих электролитов на  $\zeta$  - потенциал. Пояснить причины химической перезарядки частиц золь. Подобрать электролит с максимальной коагулирующей силой.

13. Рассчитать вязкость 50%-го водного раствора глицерина, если при приложении к нему напряжения  $18 \text{ Н/м}^2$  скорость развития деформации составляет  $3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ .

14. Определить диаметр сечения капиллярного вискозиметра длиной 5 см, если 3 мл ньютоновской жидкости с вязкостью  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$  протекают через него под давлением в  $100 \text{ Н/м}^2$  за 61 с.

15. При измерении вязкости растворов 1,4 цис-полиизопрена в толуоле с помощью капиллярного вискозиметра получены следующие данные:

C, г/л.....0	1,41	1,94	2,59	3,24	3,89	
Время истечения раствора $\tau$ , с .....	171,5	216,1	234,0	257,3	282,6	308,1

Рассчитать значения относительной, удельной, приведенной вязкости растворов.

16. Определить молекулярный вес перхлорвиниловой смолы в циклогексане, пользуясь экспериментальными данными вискозиметрического метода:

$\eta_{уд}$ .....0,204	0,433	0,678	0,960	1,240
C, кг/м <sup>3</sup> ... 2,0	4,0	6,0	8,0	10,0

Константы уравнения Марка-Куна-Хаувинка:  $K = 6,3 \cdot 10^{-5}$ ;  $\alpha = 0,67$ .

17. Построить кривую течения жидкости и рассчитать ее вязкость по данным вискозиметрии:

P, Н/м <sup>2</sup> .....10	15	20	25
Скорость деформации, с <sup>-1</sup> .....1,18	1,76	2,16	2,90

18. Рассчитать молекулярный вес полистирола по величине характеристической вязкости  $[\eta] = 0,105 \text{ м}^3/\text{кг}$  толуольного раствора. Константы уравнения Марка-Куна-Хаувинка:  $K = 1,7 \cdot 10^{-5}$ ;  $\alpha = 0,69$ .

19. Течение 12 % -й суспензии бентонитовой глины в исследуемом интервале нагрузок описывается уравнением Бингама. Построить кривую течения, рассчитать предельное напряжение сдвига и пластическую вязкость суспензии по следующим данным:

P, Н/м <sup>2</sup> .....20	25	30	35	40
$\frac{d\gamma}{d\tau}$ , с <sup>-1</sup> .....250	480	710	940	1100

20. Рассчитать массовую концентрацию гидрозоля диоксида кремния, если известно, что его вязкость на 10 % больше вязкости дисперсионной среды. Частицы  $\text{SiO}_2$  имеют сферическую форму, плотность их равна  $2,7 \text{ г/см}^3$ , плотность дисперсионной среды  $1 \text{ г/см}^3$ .

21. Пользуясь уравнением Ленгмюра, определить предельную емкость силикагеля по данным об адсорбции паров воды при комнатной температуре:

$P \cdot 10^{-2}$ , Па	3,04	4,68	7,72	11,69	14,03	17,77
a, моль/кг	4,44	6,28	9,22	11,67	13,22	14,89

22. Удельная поверхность непористой сажи равна  $73,7 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Рассчитать площадь, занимаемую молекулой бензола в плотном монослое, исходя из данных об адсорбции бензола на этом адсорбенте при 293 К:

P, Па	1,03	1,29	1,74	2,50	6,67
$a \cdot 10^2$ , моль/кг	1,57	1,94	2,55	3,51	7,58

Предполагается, что изотерма описывается уравнением Ленгмюра.

23. Используя уравнение БЭТ, рассчитать удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции азота:

$p/p_s$ .....0,0288	0,050	0,110	0,136	0,175	0,200
a, моль/кг.....2,16	2,39	2,86	3,02	3,22	3,33

Площадь, занимаемая одной молекулой азота в адсорбционном слое, равна  $0,16 \text{ нм}^2$ .

24. По уравнению Дубинина-Радушкевича рассчитать объем пор сажи на основе данных об адсорбции паров бензола:

$p/p_s$ .....0,3	0,4	0,5	0,6
a, моль/кг...1,10	1,38	1,60	1,90

Мольный объем бензола равен  $88,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

## Список литературы

1. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии. – 2-е изд. – Л.: Химия, 1984.- 368 с.
2. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии.- М.: Химия, 1988.- 464 с.
3. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии/ Под ред. Ю.Г.Фролова, А.С.Гродского.- М.: Химия, 1986.- 216 с.
4. Расчеты и задачи по коллоидной химии: Учеб. пособие для хим.- техно-лог. спец. вузов/ Под ред. В.И.Барановой.- М.: Высш. шк., 1989.- 288 с.
5. Воюцкий, С.С. Коллоидная химия.- М.: Высш.шк., 1975.- 574 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Признаки объектов коллоидной химии	5
Способы классификации дисперсных систем	6
Методы получения коллоидных систем	8
Оптическая неоднородность (анизотропия) дисперсных систем	11
Устойчивость дисперсных систем	13
Седиментационная устойчивость дисперсных систем	13
Агрегативная устойчивость дисперсных систем	14
Механизмы образования двойного электрического слоя (ДЭС)	17
Теории строения ДЭС	18
Примеры образования ДЭС	20
Определение знака заряда частиц окрашенных золей	22
Электрокинетические явления. Электрокинетический потенциал	23
Влияние электролитов на $\zeta$ -потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем	27
Закономерности электролитной коагуляции лиофобных дисперсных систем	33
Структурно-механические свойства дисперсных систем	34
Классификация поверхностных явлений	41
Поверхностное натяжение как фактор интенсивности поверхностной энергии	43

Термодинамические закономерности формирования поверхностного слоя	43
Основные определения и способы классификации адсорбционных процессов	44
Термодинамика адсорбционных процессов	46
Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса	49
Закономерности адсорбции на гладких поверхностях	50
Особенности адсорбции на пористых адсорбентах	54
Адсорбция на границе раздела фаз жидкость-жидкость и жидкость-газ	62
Адсорбция на границе раздела фаз твердое тело-жидкость (адсорбция из растворов)	67
Примеры решения задач	69
Задачи для самостоятельного решения	75
Список литературы	81