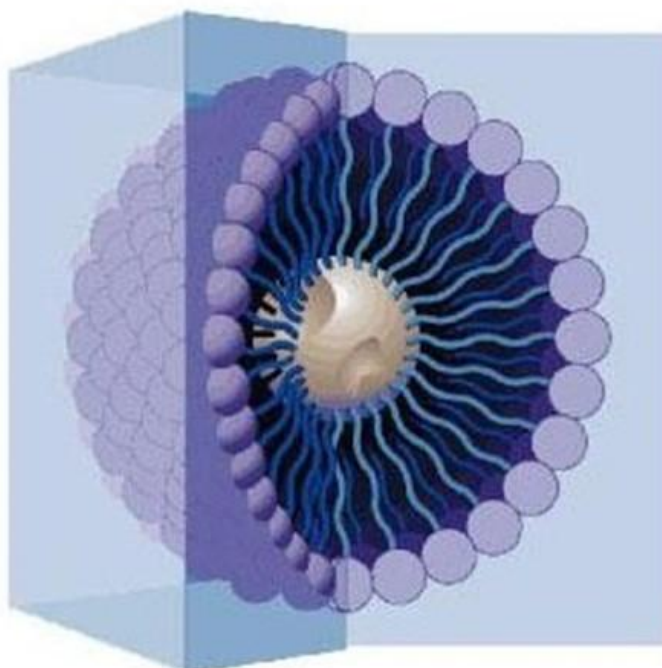


Е.В.Егорова, Ю.В.Поленов

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ



Учебное пособие

Иваново 2018

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

Е.В. Егорова, Ю.В. Поленов

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Иваново 2018

УДК 541.18

Егорова, Е.В.

Коллоидная химия: учеб. пособие / Е.В. Егорова, Ю.В. Поленов; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2018. – 130 с.

В учебном пособии представлены все вопросы, рассматриваемые в лекционном курсе дисциплины «Коллоидная химия»: классификация, способы получения и устойчивость дисперсных систем, физико-химические закономерности процессов, протекающих в дисперсных системах на межфазных поверхностях, структурно-механические свойства коллоидов.

Дисциплина является общепрофессиональной и входит в базовую часть ООП академического и прикладного бакалавриата. Теоретический материал и контрольные вопросы, представленные в пособии, могут быть использованы для подготовки к сдаче коллоквиумов и итогового экзамена по изучаемой дисциплине, описание лабораторных работ – для подготовки к их выполнению при прохождении лабораторного практикума.

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

Рецензенты:

кафедра органической и физической химии ФГБОУ ВО Ивановского государственного университета, доктор химических наук В.А.Бурмистров (Ивановский государственный химико-технологический университет)

© Егорова Е.В., Поленов Ю.В.,
2018

© ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный химико-
технологический университет»,
2018

ВВЕДЕНИЕ

Свою историю коллоидная химия отсчитывает с 1861 года, когда английский химик Томас Грэм (1805–1869), один из основателей и первый президент Лондонского химического общества, опубликовал работу «Диффузия жидкостей в применении к анализу», 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 либо напоминают либо используются для приготовления клеев. По-гречески *колла* (*αωλλα*) означает клей, *эйдос* (*είδος*) – вид.

Однако уже в 1869 г. профессор Киевского университета И.Г. 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.*

Современная коллоидная химия – своеобразная пограничная область знания. Тесные контакты с другими науками способствовали созданию экспери-

ментальной базы, объединяющей собственные, исторически сложившиеся и современные методы исследования, заимствованные из других наук.

Классические коллоидно-химические методы исследования:

определение поверхностного натяжения (в частности, методом наибольшего давления пузырьков), определение поверхностного давления, ультрамикроскопия, диализ, ультрафильтрация, дисперсионный анализ, порометрия, рассеяние света и др.

Методы исследования, заимствованные из других наук:

рентгенофазовый анализ, спектральные методы (ЯМР – ядерный магнитный резонанс, ЭПР – электронный парамагнитный резонанс, оптическая, УФ- и ИК-спектроскопии, эллипсометрия), электронная микроскопия (просвечивающая, сканирующая), атомно-силовая микроскопия, флуоресцентная микроскопия и другие.

В начале XX века в коллоидную химию вошли идеи и методы физики и физической химии. Они быстро привели к фундаментальным открытиям: была установлена гетерогенная природа коллоидных растворов; открыто седиментационно-диффузионное равновесие в суспензиях и эмульсиях; разработан метод измерения размера высокодисперсных частиц и макромолекул с помощью ультрацентрифуг; создана кинетическая теория адсорбции и строения адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ. В сочетании с термодинамикой поверхностных явлений Гиббса эти работы составили теоретический фундамент коллоидной химии.

Курс коллоидной химии ставит целью дать четкое представление о теоретических и экспериментальных основах этой науки, выделяя ее особую роль как междисциплинарной науки, синтезирующей знания из смежных разделов химии, физики, биологии и других естественных наук.

Задачи коллоидной химии:

изучение закономерностей поверхностных явлений и свойств поверхностных слоев реальных тел;

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.

Законы и принципы коллоидной химии используются в различных технологических процессах: измельчения, гранулирования, фильтрации, спекания, синтеза новых материалов, адсорбции, коррозии, склеивания, крашения, печатания.

Широта концепций, объектов, проблем, методов коллоидной химии обуславливает ее участие в развитии других химических наук. Вместе с тем, раскрываются роль и перспективы коллоидной химии как общей научной основы интенсификации и оптимизации технологических процессов с участием дисперсных фаз буквально во всех отраслях производства: химической, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей, горнорудной, металлургической, легкой, пищевой, фармацевтической промышленности; объясняются механизмы природных коллоидно-химических явлений и регулирование воздействий на природные объекты (структурообразование в почвах и грунтах, коллоидно-химические аспекты функционирования клеточных структур); рассматриваются коренные проблемы защиты окружающей среды.

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 различных направлений и профилей подготовки приобретает особую актуальность и необходимость.

1. Объекты коллоидной химии: их классификация и образование

1.1. Признаки объектов коллоидной химии

Выделившись из физической химии, коллоидная химия во многом вобрала 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 (ДФ)*.

Среда, в которой распределены частицы дисперсной фазы, называется *дисперсионной средой (ДС)*.

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, поэтому данный признак является основным;

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 (частица – капилляр (нить) – пленка));

3) **термодинамическая неравновесность** ($\Delta G > 0$) – обусловленная дисперсностью и гетерогенностью энергетическая характеристика объектов коллоидной химии.

Раздробленность частиц дисперсной фазы определяется двумя параметрами:

дисперсность – величина, обратная определяющему геометрическому размеру частицы;

удельная поверхность – отношение суммарной площади межфазной поверхности к общему объему или массе частиц дисперсной фазы.

Коллоидные системы, имеющие в своем составе частицы дисперсной фазы одинакового размера, называются монодисперсными (например, пыльца некоторых растений, полученные синтетическим путем полимерные микросферы), разных размеров – полидисперсными.

1.2. Способы классификации дисперсных систем

1. Классификация систем по размеру частиц

Коллоидные частицы занимают промежуточное положение между атомами и макроскопическими объектами:

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

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

Высокодисперсные (ультрамикрорегетерогенные) системы (золи, наночастицы) – дисперсные системы с размерами частиц 10^{-9} - 10^{-7} м.

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

Наиболее полной является классификация, предложенная русским и немецким физико-химиком Вильгельмом Фридрихом 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). Ус-

ловно 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).

Таблица 1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Среда	Фаза	Условное обозначение	Тип системы (пример)
Твердая	Твердая	Т / Т	Твердый коллоидный раствор (минералы, сплавы)
	Жидкая	Ж / Т	Капиллярная система (почва, морская губка)
	Газообразная	Г / Т	Пористое тело (пенопласт, пемза)
Жидкая	Твердая	Т / Ж	Коллоидный раствор (суспензия, золь)
	Жидкая	Ж / Ж	Эмульсия (кровь, молоко, нефть)
	Газообразная	Г / Ж	Газовая эмульсия (газированная вода, пена для бритья, мусс)
Газообразная	Твердая	Т / Г	Твердый аэрозоль (зубной порошок, дым, пыль)
	Жидкая	Ж / Г	Жидкий аэрозоль (туман, лак для волос)
	Газообразная	-	Система не образуется

3. Классификация по взаимодействию дисперсной фазы и дисперсионной среды

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 поверхностно-активных веществ (ПАВ) и высокомолекулярных соединений (ВМС)).

4. Классификация по взаимодействию между частицами дисперсной фазы

Свободнодисперсные – это системы, в которых частицы ДФ не связаны между собой и могут свободно перемещаться. Такие системы не оказывают сопротивления сдвиговому усилию, обладают текучестью и всеми остальными свойствами, характерными для обычных жидкостей. Вязкость их определяется в основном вязкостью дисперсионной среды. Это аэрозоли, разбавленные суспензии и эмульсии, лиозоли.

Связнодисперсные – это системы, в которых одна из фаз структурно закреплена и не может перемещаться свободно. Частицы образуют сплошной пространственный каркас. К этому классу относятся гели и студни, пены, капиллярно-пористые тела, твердые растворы.

1.3. Образование и способы получения коллоидных систем

Мы даже не подозреваем, что во многих процессах происходит возникновение и разрушение дисперсных систем.

Известно, что обезболивающий эффект таких препаратов, как хлороформ, диэтиловый эфир, циклопропан, связан с образованием в кровеносных сосудах головного мозга частиц дисперсной фазы из гидратных микрокристаллов (клатратов). Продолжительность анестезии определяется временем существования клатратов. С течением времени дисперсная система разрушается и анестезирующий эффект прекращается.

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*.

Термодинамическая возможность самопроизвольного процесса, в том числе и диспергирования, определяется условием $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Для диспергирования необходимо затратить определенную работу или эквивалентное ей количество энергии. Эти затраты определяются изменением энтальпии ΔH . Для разрушения существующих связей внутри тела необходимо преодолеть *когезию* – связь между молекулами, атомами или ионами внутри тела в пределах одной фазы и затратить определенную работу, которая называется работой когезии (W_k). Применительно к идеальному твердому телу величину W_k называют когезионной прочностью. После образования новых поверхностей раздела фаз на межфазной границе возникает *адгезия* – связь между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте. В результате адгезии поверхностная энергия уменьшается на величину, которая характеризует работу адгезии (W_a). Поэтому изменение энтальпии при диспергировании можно представить $\Delta_{\text{дисп}}H = W_k - W_a$. При самопроизвольном диспергировании: $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$, $W_a > W_k$.

При получении порошков, суспензий твердые материалы измельчают с помощью механических приспособлений (дробилок, шаровых мельниц, вальцов). Разрушение твердых материалов может быть облегчено при использова-

нии *эффекта Ребиндера* – адсорбционного понижения прочности поверхности твердых материалов. Этот эффект обусловлен понижением поверхностной энергии на границе раздела при добавлении 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 устойчивость. В частности, при получении золей используются следующие методы пептизации:

промыванием осадков дисперсных фаз;

добавлением химических соединений или ПАВ, стабилизирующих дисперсную систему;

добавлением электролитов, образующих при взаимодействии с дисперсной фазой соединения, стабилизирующие дисперсную систему.

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

кристаллизацией за счет понижения растворимости веществ;

пересыщением паров с последующим понижением температуры или понижением давления.

Началу образования новой фазы – возникновению зародышей соответствует γ – **критическая степень пересыщения**, численно равная отношению давления пересыщенного пара (концентрации пересыщенного раствора) к давлению насыщенных паров (концентрации насыщенного раствора) при данной температуре. $\gamma = p/p_s$ или $\gamma = c/c_s$.

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 и дисперсионной среды, температуры, давления, наличия других веществ.

Для получения высокодисперсных систем необходимо:

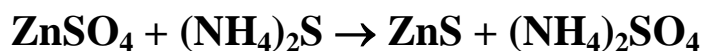
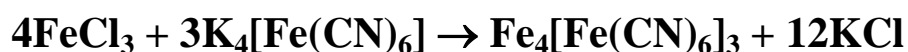
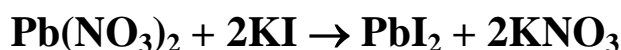
1) обеспечить высокую скорость образования зародышей и малую скорость их роста;

2) увеличить вязкость дисперсионной среды;

3) ввести в систему стабилизаторы (ПАВ, электролиты);

4) использовать вещества с малой растворимостью.

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 ультрамикророгерогенные дисперсные системы, в частности гидрозоли.

При получении гидрозолей методом химической конденсации необходимо соблюдать следующие условия:

а) растворы реагентов, используемые при синтезе дисперсной системы, должны быть разбавлены;

б) один из реагентов следует брать в небольшом избытке;

в) раствор с недостаточным количеством реагента должен добавляться к раствору с избытком другого участника реакции;

г) для получения высокодисперсной системы при сливании растворов необходимо обеспечить интенсивное перемешивание.

Контрольные вопросы

1. Что изучается в дисциплине «Коллоидная химия»?
2. При изучении и разработке каких технологических процессов необходимо учитывать законы коллоидной химии?
3. Назовите отличительные признаки объектов коллоидной химии.
4. Каким образом количественно определить дисперсность и удельную поверхность?
5. В чем состоит отличие монодисперсной системы от полидисперсной?
6. Приведите примеры грубодисперсной, микрогетерогенной и ультрамикроретерогенной дисперсных систем.
7. Каким образом классифицируются коллоидные системы по агрегатному состоянию фаз?
8. Приведите примеры лиофобных и лиофильных дисперсных систем.
9. В чем состоит различие между свободнодисперсной и связнодисперсной системами?
10. Каким образом осуществляется физико-механическое диспергирование и что таким способом получают?
11. Что называется эффектом Ребиндера?
12. Что такое пептизация? Каким образом она осуществляется?
13. Чем отличается физическая конденсация от химической?
14. Что называют критической степенью пересыщения системы?
15. От каких факторов зависит дисперсность частиц, образующихся при физической конденсации?
16. Какие условия необходимо соблюдать при получении гидрозоля методом химической конденсации?

2. Поверхностные явления. Адсорбция

2.1. 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*.

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 молекулы жидкости образуют гладкие сплошные поверхности, характеризующиеся свойством *экипотенциальности*, 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 экипо-

тенциальными: 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:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq, \quad (1)$$

(I) (II) (III) (IV) (V) (VI)

где G – энергия Гиббса; S – энтропия; V – объем; P – давление; σ – поверхностное натяжение (удельная поверхностная энергия); s – площадь межфазной поверхности; μ_i – химический потенциал i -го компонента; n_i – количество i -го компонента; ϕ – электрический потенциал; q – заряд.

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

- в *энергию Гиббса* (IV) \rightleftharpoons (I) (образование или разрушение межфазной поверхности);
- *теплоту* (IV) \rightleftharpoons (II) (поверхностные явления, протекающие с выделением или поглощением теплоты);
- *механическую энергию* (IV) \rightleftharpoons (III) (адгезия, смачивание, растекание, флотация, физическая адсорбция);
- *химическую энергию* (IV) \rightleftharpoons (V) (химическая адсорбция, адгезия);
- *электрическую энергию* (IV) \rightleftharpoons (VI) (ионообменная адсорбция, образование двойного электрического слоя, электроповерхностные явления).

2.2. Поверхностное натяжение как фактор интенсивности поверхностной энергии

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

Молекулы, прилегающие к поверхности по энергетическому состоянию отличны от находящихся в объеме. Для внутренних молекул равнодействующая всех межмолекулярных взаимодействий равна нулю, а для поверхностных молекул она направлена перпендикулярно поверхности внутрь фазы с большим межмолекулярным взаимодействием. Поверхностные молекулы втягиваются вглубь жидкости, и возникает внутреннее давление. Следствием этого является **поверхностное натяжение** (σ) – важная характеристика поверхности.

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

$$\sigma = (\partial U / \partial S)_{s, v, n} = (\partial H / \partial S)_{s, p, n} = (\partial F / \partial S)_{T, v, n} = (\partial G / \partial S)_{T, p, n}. \quad (2)$$

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/м²).

Основываясь на законах механики, величину σ рассматривают как следствие внутреннего давления и, в частности, как силу, приложенную к единице длины контура поверхности раздела фаз, действующую перпендикулярно контуру и тангенциально (вдоль) поверхности (Н/м).

2.3. 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 (ДЭС) и других явлений.

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

2.4. Основные определения и способы классификации адсорбционных процессов

Адсорбция – процесс самопроизвольного изменения 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 определенных 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 хи-

мических реакций различных типов (за исключением реакций ионного обмена). Энергия адсорбционного взаимодействия может достигать сотен килоджоулей на моль. На поверхности адсорбента образуются устойчивые химические соединения. Хемосорбция может быть как активированной, так и неактивированной, но всегда локализованной (молекулы адсорбата жестко связаны с центрами адсорбции на поверхности адсорбента).

2.5. 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 (n^V) в поверхностном слое, отнесенное к единице площади поверхности (S) или массы адсорбента (m). Обозначение – a : $a = \frac{n^V}{m}$ [моль/кг]; $a = \frac{n^V}{S}$ [моль/м²].

2. **Гиббсовская (избыточная) адсорбция** – избыточное количество адсорбата (n^S) 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 – Γ (гамма): $\Gamma = \frac{n^S}{m}$; $\Gamma = \frac{n^S}{S}$.

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

$$a = \Gamma + c h, \quad (3)$$

где c – равновесная концентрация вещества в объеме фазы, моль/м³; h – толщина поверхностного слоя.

Графические зависимости величины адсорбции (a) от различных факторов приведены на рис. 1.

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

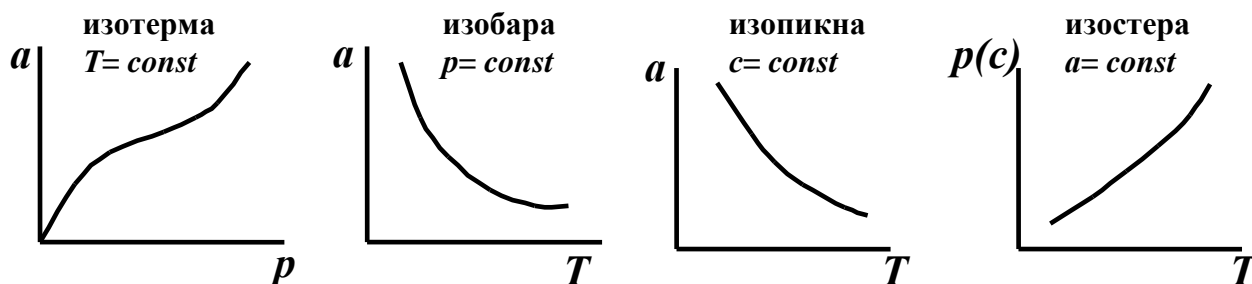


Рис. 1. Основные адсорбционные зависимости

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 м^2 или 1 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 моль адсорбата на бесконечно большой поверхности адсорбента на данном этапе процесса адсорбции при постоянстве степени заполнения адсорбционного объема ($\text{Дж}/\text{моль}$).

Степень заполнения (θ) – доля адсорбционного объема (поверхности адсорбента), занятая молекулами адсорбата.

Зависимости интегральной теплоты адсорбции от величины адсорбции (степени заполнения) на *однородной поверхности* и *неоднородной поверхности* представлены на рис. 2, а, аналогичные зависимости дифференциальной теплоты адсорбции – на рис. 2, б.

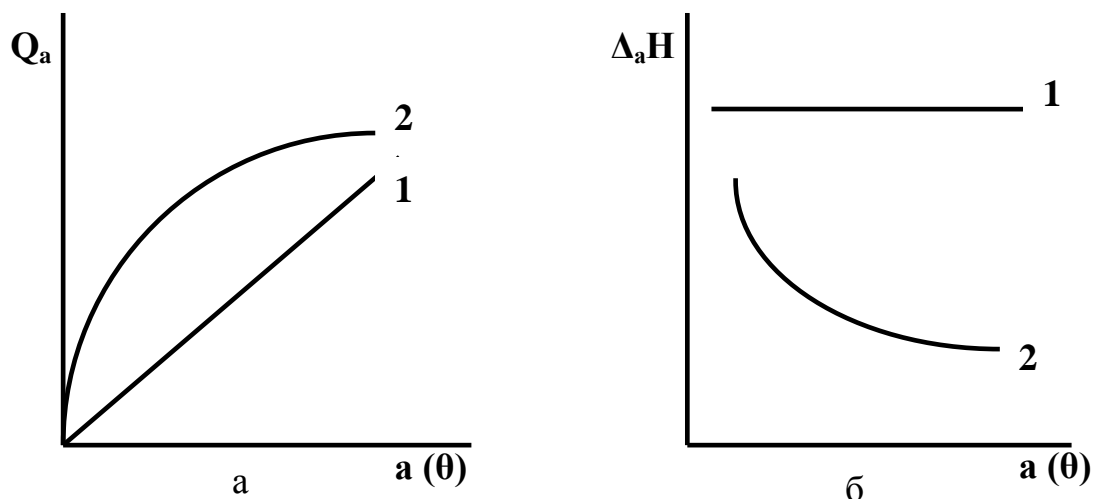


Рис. 2. Зависимости теплот адсорбции от степени заполнения поверхности: 1 – для однородной поверхности; 2 – для неоднородной поверхности

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 имеет вид:

$$\ln p = \frac{\Delta_a H}{RT} + \text{const} . \quad (4)$$

Согласно уравнению (4), дифференциальная (изостерическая) теплота адсорбции определяется по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln p = f(1/T)$ (рис. 3):

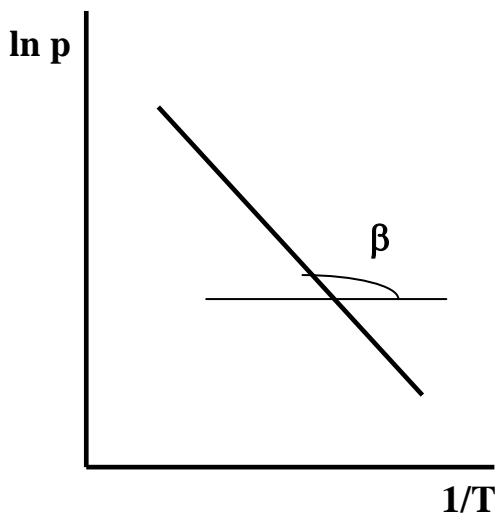


Рис. 3. Расчет дифференциальной (изостерической) теплоты адсорбции

$$\Delta_a H = R \operatorname{tg} \beta.$$

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

$$\Delta_a H = \frac{RT_1 T_2 \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)_a}{T_1 - T_2}. \quad (5)$$

При расчете значения давлений p_1 и p_2 при температурах T_1 и T_2 соответственно необходимо брать при одной и той же величине адсорбции a .

2.6. 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*:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (6)$$

Сумма в правой части уравнения находится для всех i -х компонентов, находящихся на межфазной поверхности.

Данное уравнение выводится из уравнения (1) и является универсальным, так как справедливо для всех типов адсорбционных процессов.

Частные случаи адсорбционного уравнения Гиббса.

1. Адсорбция из растворов на твердых и жидких поверхностях.

$$\Gamma_i = -\frac{a_i}{RT} \frac{d\sigma}{da_i}, \quad (7)$$

где a_i – активность i -го компонента.

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

$$\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT} \frac{d\sigma}{dc_i}. \quad (8)$$

2. Адсорбция из газовой фазы на твердых поверхностях.

$$\Gamma_i = -\frac{p_i}{RT} \frac{d\sigma}{dp_i}. \quad (9)$$

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

2.7. Закономерности адсорбции на гладких поверхностях

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

2.7.1. Изотерма Генри

Согласно закону Генри, величина адсорбции пропорциональна давлению (p) газа или концентрации (c) растворенного вещества:

$$a = K_{\Gamma} p \quad \text{или} \quad a = K_{\Gamma} c, \quad (10)$$

где K_{Γ} – константа Генри, равная отношению активностей распределяемого компонента в адсорбционном слое и объемной фазе. Из уравнения (10) следует, что зависимость адсорбции от давления (концентрации) являет-

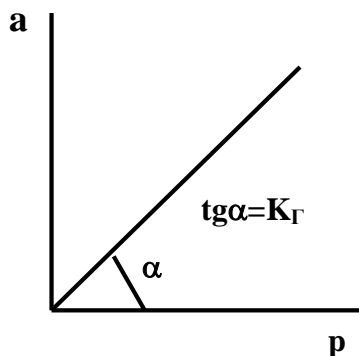


Рис. 4. Изотерма Генри

ся линейной (рис. 4), 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.

2.7.2. Изотерма мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Теория мономолекулярной адсорбции разработана американским химиком И. Ленгмюром и 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 (адсорбата);

- 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:

$$a = a_m \frac{bp}{1 + bp} ; \quad a = a_m \frac{bc}{1 + bc} , \quad (11)$$

где a_m – ***величина предельной адсорбции*** – количество адсорбата, необходимое для заполнения всей поверхности адсорбента (или всех адсорбционных центров) насыщенным монослоем;

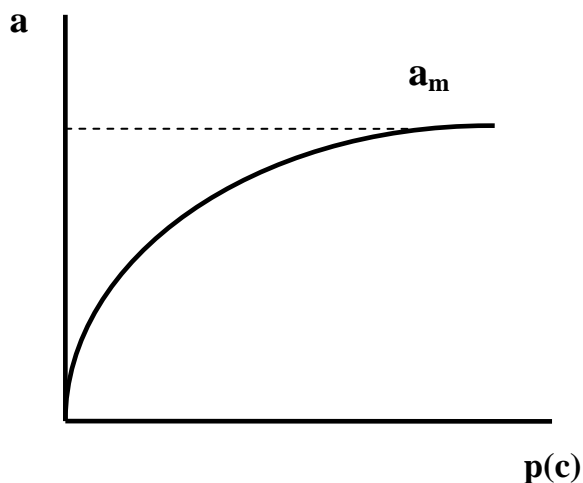


Рис. 5. Изотерма мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

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

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

Адсорбционный коэффициент и предельную адсорбцию определяют из линейной формы уравнения (11):

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{1}{a_m} p. \quad (12)$$

С этой целью экспериментальные данные представляют в координатах p/a – p , как показано на рис. 6. Котангенс угла α наклона прямой равен величине предельной адсорбции a_m , а отрезок B равен $1/a_m b$.

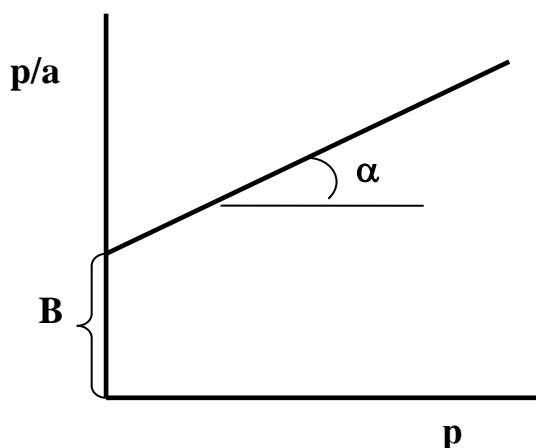


Рис. 6. Линеаризация уравнения изотермы Ленгмюра

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

2.7.3. 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 американскими учеными С. Брунауэром, П.Х. Эмметом и Э. 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 не насыщаются и действуют на больших расстояниях. Поверхность адсорбента является энергетически однородной.

Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции:

$$a = a_m \frac{C(p/p_s)}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_s}\right]}, \quad (13)$$

где C – константа адсорбционного равновесия (не концентрация!), равная отношению константы равновесия мономолекулярной адсорбции (b) к константе

конденсации паров адсорбата ($K_L = 1/p_s$); 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:

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} (p/p_s). \quad (14)$$

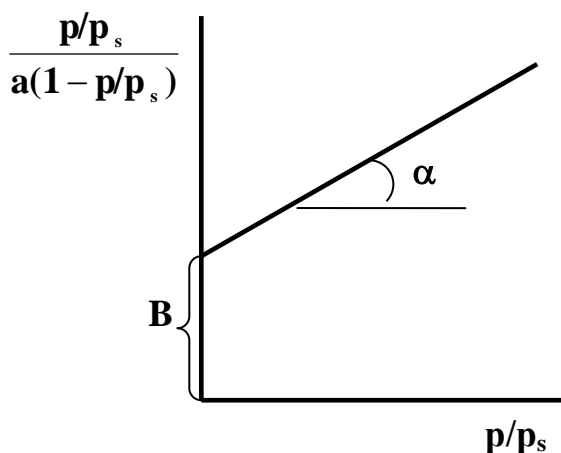


Рис. 7. Линеаризация уравнения изотермы БЭТ

Уравнение (14) описывает линейную зависимость в координатах, представленных на рис. 7. Отрезок **B**, отсекаемый на оси ординат, соответствует величине $1/(a_m C)$, а тангенс угла α наклона прямой равен $(C-1)/(a_m C)$. 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.

$$S_{уд} = a_m N_A S_0 \text{ м}^2/\text{кг или м}^2/\text{м}^3, \quad (15)$$

где S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в поверхностном слое; N_A – число Авогадро.

2.8. 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 Г/Т. 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, согласно классификации российского ученого М.М. Дубинина, делят на три класса:

- 1) **макропористые тела** с радиусом пор более 100 нм (удельная поверхность 0,5–2 м²/г и менее);
- 2) **мезопористые тела** с радиусом пор 1,5–100 нм (удельная поверхность 2–10 м²/г);
- 3) **микропористые тела** с радиусом пор 0,5–1,5 нм (удельная поверхность 10–500 м²/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.

2.8.1. Потенциальная теория Поляни

В теории М. Поляни предполагается, что в адсорбционном пространстве действуют только дисперсионные силы, которые имеют аддитивный характер, не насыщаемы и не зависят от температуры. Адсорбат находится в поверхностных слоях адсорбента в жидком (конденсированном) состоянии вследствие сильного адсорбционного взаимодействия. Адсорбционные силы являются дальнедействующими, что приводит к образованию полимолекулярного слоя адсорбата или *адсорбционного объема* V , величина которого рассчитывается по уравнению:

$$V = aV_m, \quad (16)$$

где V_m – мольный объем адсорбата в жидком состоянии, м³/моль.

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

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p}. \quad (17)$$

Каждой точке изотермы адсорбции соответствуют определенные значения a и $\ln(p_s/p)$, по которым можно рассчитать значения V и ε . Функциональная зависимость адсорбционного потенциала от объема адсорбированного вещества получила название *потенциальной кривой адсорбции* или *характеристической кривой адсорбента* (рис. 8).

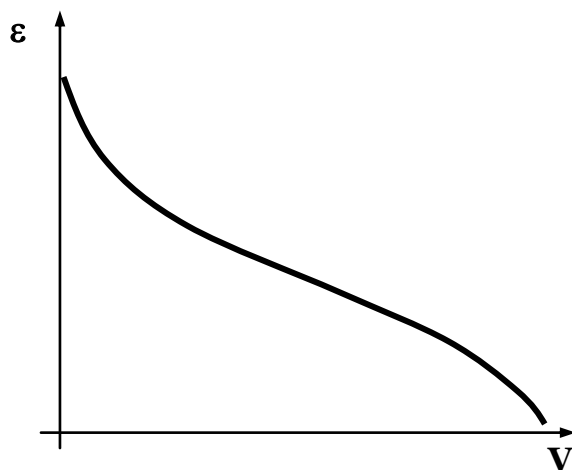


Рис. 8. Характеристическая кривая адсорбента

Характеристическая кривая инвариантна по отношению к температуре:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dT}\right)_{\nu=\text{const}} = 0. \text{ Пользуясь температурной инвариантностью характеристической кривой, можно осуществить по уравнениям (16) и (17) переход от изотермы адсорбции при одной температуре к изотерме адсорбции при любой другой температуре.}$$

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

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

2.8.2. 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,

$$\beta = \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)_{\nu_1} = \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)_{\nu_2} = \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)_{\nu_3} = \text{const} \quad (18)$$

не зависит от адсорбционного объема и называется *коэффициентом аффинности* β .

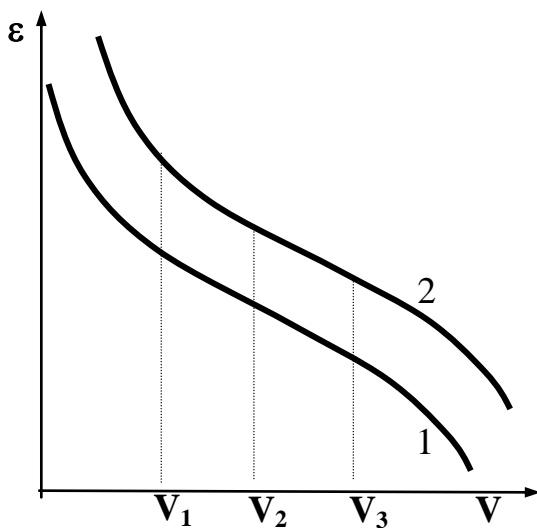


Рис. 9. Подобие характеристических кривых процессов адсорбции на твердом пористом адсорбенте:

1, 2 – различные адсорбаты

Согласно уравнению (18), характеристические кривые для адсорбатов - гомологов расположены параллельно друг другу и могут быть совмещены посредством изменения масштаба (рис. 9). Коэффициент аффинности служит количественной характеристикой подобия в процессах адсорбции и может быть найден через отношение мольных объемов веществ в жидком состоянии:

$$\beta = \left(\frac{V_m(1)}{V_m(2)} \right)_T. \quad (19)$$

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

Основное уравнение изотермы ТОЗМ:

$$a = \frac{V_{II}}{V_m} \exp \left[- \left(\frac{RT}{\beta E} \right)^n \ln^n \frac{P_s}{P} \right], \quad (20)$$

где E – характеристическая энергия адсорбции; n – безразмерный параметр энергетического распределения; V_{II} – 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 (20) 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 пористого пространства $V_{п}$ и характеристическая энергия адсорбции E . Эти параметры можно найти обработкой экспериментальных изотерм адсорбции на пористых адсорбентах в линейных координатах изотермы ТОЗМ:

$$\ln a = \ln \frac{V_{п}}{V_{m}} - \left(\frac{RT}{\beta E} \right)^n \ln^n \frac{P_s}{P}. \quad (21)$$

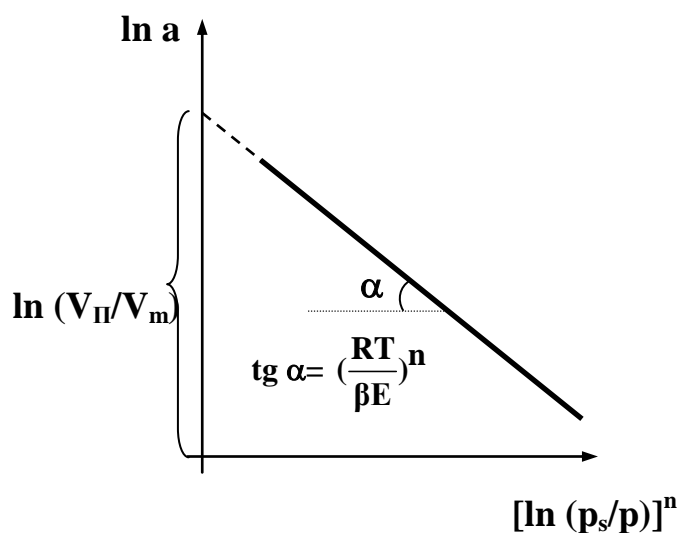


Рис. 10. Изотерма адсорбции в линейных координатах основного уравнения ТОЗМ

Пример обработки экспериментальных изотерм адсорбции паров в координатах уравнения (21) приведен на рис.10. Обработку проводят, подбирая такие значения параметра n , при которых зависимость величин адсорбции от давления линеаризуется в координатах (рис. 10). Далее из коэффициентов уравнения линейной регрессии: тангенса угла наклона

прямой и отрезка, отсекаемого на оси ординат, находят объем пор и характеристическую энергию адсорбции.

2.8.3. 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* капил-

лярные силы будут втягивать адсорбат в поры, чем и обеспечивать адсорбционную способность. Чем меньше размер пор, тем сильнее капиллярное удерживание 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 пара конденсация происходит и в более крупных порах, радиус сферического мениска жидкости (r) в которых находится в соответствии с *уравнением капиллярной конденсации Томсона (Кельвина)*:

$$p = p_s \exp\left(-\frac{\sigma V_m (K_1 + K_2)}{RT}\right), \quad (22)$$

где p – давление адсорбата; p_s – давление насыщенного пара адсорбата при заданной температуре T ; σ – поверхностное натяжение на границе раздела фаз жидкий адсорбат – твердая поверхность адсорбента; V_m – мольный объем жидкого адсорбата; K_1 и K_2 – главные кривизны поверхности.

Для вогнутого *шаровидного мениска* с радиусом $r_{ш}$ $K_1 = K_2 = 1/r_{ш}$, и уравнение (22) имеет следующий вид:

$$p = p_s \exp\left(-\frac{2\sigma V_m}{r_{ш} RT}\right). \quad (23)$$

Для вогнутого *цилиндрического мениска* с радиусом $r_{ц}$ $K_1 = 0$, $K_2 = 1/r_{ц}$, и уравнение (22) приобретает вид:

$$p = p_s \exp\left(-\frac{\sigma v_m}{r_{ц} RT}\right). \quad (24)$$

Для мезопористых адсорбентов характерна зависимость количества адсорбированного вещества (a) от его давления в объемной фазе (изотерма адсорбции) с петлей капиллярно-конденсационного гистерезиса (рис. 11). Адсорбции соответствует нижняя ветвь изотермы, а десорбции – верхняя.

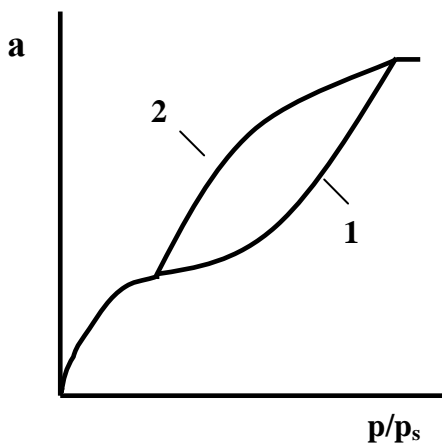


Рис. 11. Изотерма адсорбции при капиллярной конденсации: 1 – кривая адсорбции; 2 – кривая десорбции

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 же радиуса. Поэтому заполнение поры происходит при большем давлении пара в соответствии с уравнением (24). 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 (23). 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 относительного давления пара (p/p_s). По величине адсорбции вычисляется объем (V) заполненных при данном давлении пор по уравнению (16). Эффективный радиус сферического мениска (r), соответствующий данному относительному давлению пара p/p_s , находят по уравнению Томсона (Кельвина) (23).

Зная V_n и соответствующие значения r_n , строят интегральную кривую распределения, типичный вид которой представлен на рис.12, а. Чтобы избежать случайных погрешностей, интегральную кривую сглаживают и после этого с

помощью графического дифференцирования строят дифференциальную кривую распределения (рис. 12, 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.

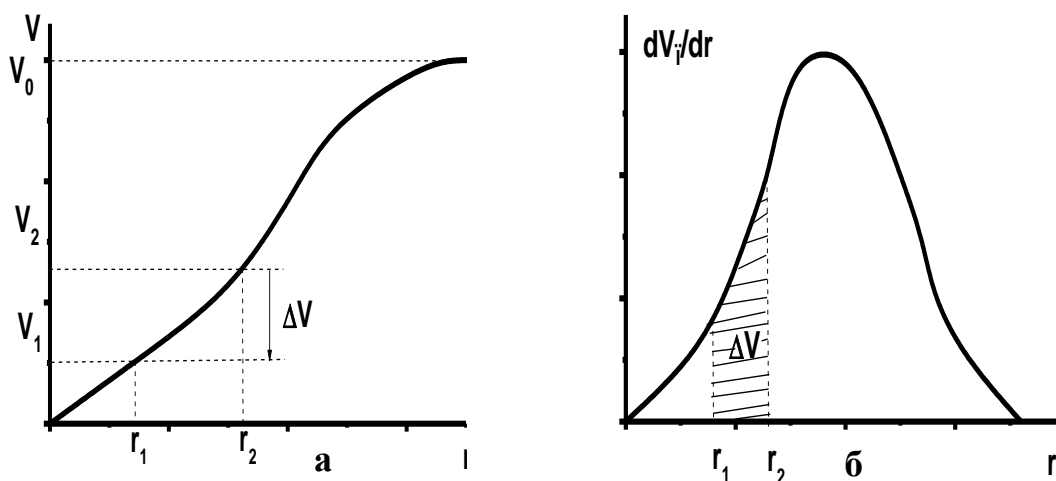


Рис. 12. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения объема пор по их радиусам

2.9. 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.

2.9.1. Адсорбция ПАВ из растворов. Поверхностная активность. Правило Дюкло - Траубе

В адсорбционном уравнении Гиббса для разбавленных растворов (8) 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 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.

Термин «поверхностно-активные вещества» (**ПАВ**) обычно используют применительно к веществам менее полярным, чем растворитель, характери-

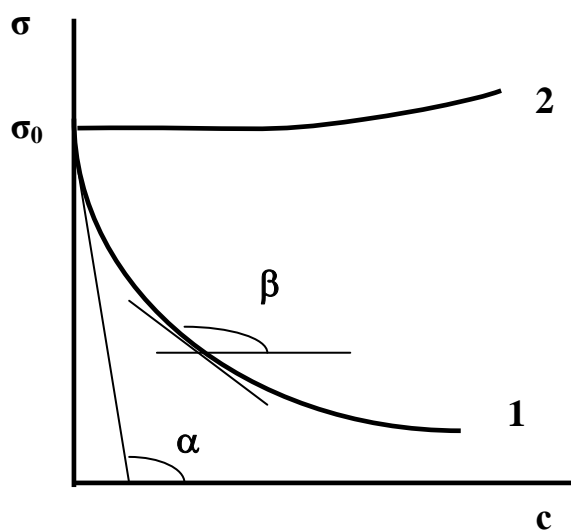


Рис. 13. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации поверхностно-активного (1) и поверхностно-инактивного (2) вещества

зующимся большей поверхностной активностью в водных растворах. С ростом концентрации ПАВ в растворе поверхностное натяжение растворителя снижается (рис. 13, кр. 1).

По отношению к воде поверхностно-активными являются, в первую очередь, органические вещества *дифильного строения*, имеющие в своем составе полярную группу и неполярный углеводородный радикал: спирты, жир-

ные кислоты, амины и др. *Адсорбция ПАВ положительна* ($\Gamma > 0$), т.е. их концентрация в поверхностном слое больше, чем в объемной фазе.

Если такие дифильные вещества находятся в воде, то термодинамически выгодно, чтобы они концентрировались на поверхности раздела фаз и имели

при этом определенную ориентацию: углеводородные радикалы должны быть обращены к неполярной фазе (например, к воздуху), а полярные группы – к полярной (водной) фазе. Ориентация молекул ПАВ в адсорбционном слое зависит от их концентрации (рис. 14).

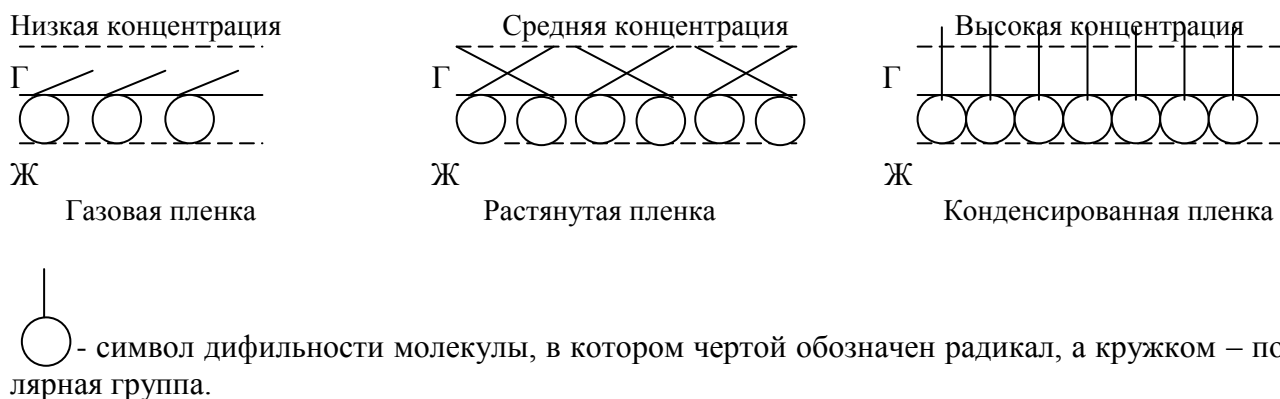


Рис. 14. Типы поверхностных пленок ПАВ

Мономолекулярные слои, образованные нерастворимым в жидкой фазе веществом, называются *слоями Ленгмюра*, а аналогичные слои, которые могут образовываться растворимыми веществами при их адсорбции из раствора на поверхность, – *слоями Гиббса*.

Поверхностно-инактивные вещества (**ПИАВ**) более полярны, чем растворитель. Обычно это низкомолекулярные электролиты (неорганические кислоты и основания, их соли). Введение в водный раствор ионов лишь усиливает полярность среды и как следствие увеличивает поверхностное натяжение на границе с менее полярной средой. С ростом концентрации ПИАВ в растворе поверхностное натяжение растворителя увеличивается (рис. 13, кр. 2).

Адсорбция ПИАВ отрицательна ($\Gamma < 0$), т.е. концентрация ПИАВ в объемной фазе превышает концентрацию в поверхностном слое.

Следует отметить, что для ПАВ характерно резкое снижение поверхностного натяжения даже при малых концентрациях, тогда как для ПИАВ значения поверхностного натяжения незначительно отличаются от поверхностного натяжения растворителя σ_0 (рис. 13).

Советский ученый 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*:

$$g = - (d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0} . \quad (25)$$

Поверхностная активность является важнейшей адсорбционной характеристикой веществ, определяющей их физико-химические свойства и области 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 α касательной, проведенной к изотерме поверхностного натяжения в точке ее пересечения с осью ординат (рис. 13).

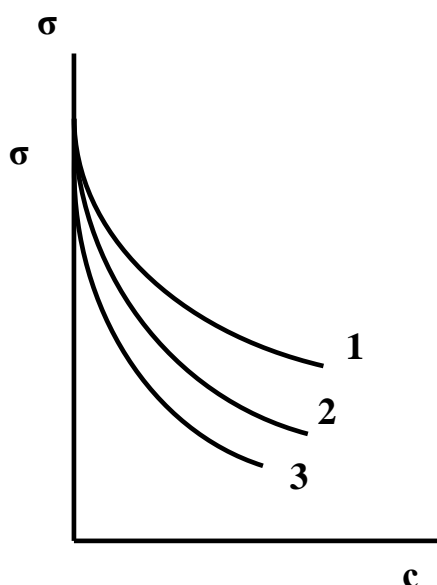


Рис. 15. Семейство изотерм поверхностного натяжения для гомологического ряда ПАВ: 1 – пропионовая; 2 – масляная; 3 – валериановая кислоты

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

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 $-CH_2-$)*.

Иллюстрацией правила служит семейство изотерм поверхностного

натяжения для гомологического ряда ПАВ (рис. 15).

Используя уравнение Гиббса для разбавленных растворов (8), по изотерме поверхностного натяжения можно рассчитать величину избыточной адсорбции при любом заданном значении концентрации, определяя величину производной $d\sigma/dc$ по тангенсу угла наклона β касательной к кривой $\sigma = f(c)$ в точке, отвечающей заданной концентрации (рис. 13).

2.9.2. Уравнение Шишковского. Расчет геометрических размеров молекулы ПАВ по адсорбционным данным

Изотермы адсорбции для гомологического ряда ПАВ имеют характерный вид, изображенный на рис. 16. 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. 14). 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 величине предельной адсорбции a_m .

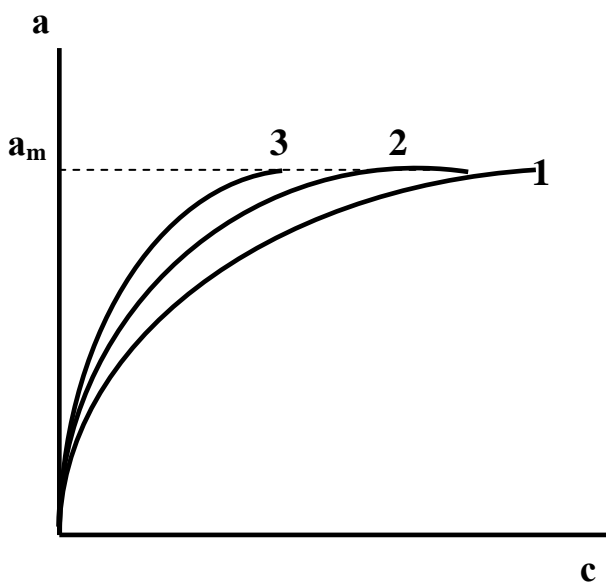


Рис. 16. Семейство изотерм адсорбции для гомологического ряда ПАВ: 1 – пропионовая; 2 – масляная; 3 – валериановая кислоты

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

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + A c), \quad (26)$$

где B – константа гомологического ряда; A – константа индивидуального гомолога.

Совместное решение уравнений Ленгмюра (11) и Гиббса (8) приводит к следующему уравнению изотермы поверхностного натяжения:

$$\sigma = \sigma_0 - a_m RT \ln(1 + bc). \quad (27)$$

Сопоставив уравнения (26) и (27), можно установить *физический смысл констант уравнения Шишковского*:

$V = a_m RT$ – 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 V в уравнении (26) не изменяется, а коэффициент A увеличивается в 3 - 3,5 раза при переходе от предыдущего члена ряда к последующему, что соответствует правилу Дюкло - Траубе. Это согласуется с отмеченным выше фактом возрастания величины адсорбции в гомологическом ряду и существованием одинакового предельного значения адсорбции для всех членов ряда (рис. 16).

По данным адсорбционных измерений можно определить геометрические размеры молекулы ПАВ: длину молекулы ℓ и площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ в насыщенном монослое s_0 :

$$\ell = (a_m M) / \rho, \quad (28)$$

$$s_0 = 1 / (a_m N_A), \quad (29)$$

где M – молярная масса ПАВ, ρ – плотность ПАВ.

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

2.10.1. Закономерности молекулярной адсорбции 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 молекулярной 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 - CH₂ -*.

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 неорганические 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.

С целью количественного описания процесс **молекулярной адсорбции** рассматривают в виде квазихимической обратимой реакции:



где **P** – молекулы растворителя; **A** – молекулы растворенного вещества (адсорбата); индекс *s* означает, что молекулы адсорбированы на твердой поверхности адсорбента.

Выражение для константы равновесия данной реакции (30) можно записать, если предположить что раствор обладает свойствами идеального, в виде:

$$K_x = \frac{X_P X_{A_s}}{X_{P_s} X_A}, \quad (31)$$

где **X_P** и **X_A** – мольные доли растворителя и растворенного вещества в растворе соответственно; мольные доли с индексами *s* – на поверхности адсорбента.

С учетом того, что сумма мольных долей как в двухкомпонентном растворе, так и на поверхности адсорбента равна единице, уравнение (31) можно записать в виде:

$$K_x = \frac{(1 - X_A)X_{A_s}}{(1 - X_{A_s})X_A} \quad (32)$$

Путем несложных алгебраических преобразований из уравнения (32) можно выразить концентрацию адсорбата в адсорбированном состоянии через его концентрацию в растворе, что будет являться уравнением изотермы адсорбции:

$$X_{A_s} = \frac{K_x X_A}{1 + X_A(K_x - 1)} \quad (33)$$

Если рассматривать графическую интерпретацию данного уравнения, то оно может описывать три вида зависимостей, каждая из которых связана с различным значением величины константы равновесия. Так, если $K_x \gg 1$, то уравнение (33) преобразуется к виду, аналогичному уравнению изотермы Ленгмюра:

$$X_{A_s} = \frac{K_x X_A}{1 + X_A K_x} \quad (34)$$

График функции, который соответствует уравнению (34), представляет собой кривую, обращенную выпуклостью вверх (рис. 17, кр. 1). В этом случае адсорбируется преимущественно растворенное вещество. При $K_x \ll 1$ разность $K_x - 1$ принимает отрицательное значение, и уравнение (33) преобразуется к виду:

$$X_{A_s} = \frac{K_x X_A}{1 - X_A K_x} \quad (35)$$

Данному уравнению на графике отвечает кривая, обращенная выпуклостью вниз (рис. 17, кр. 2). При этом адсорбируется преимущественно растворитель.

Если компоненты бинарного раствора имеют сопоставимые значения поверхностной активности (при значениях K_x , близких к единице), то возможно изменение знака величины гиббсовской адсорбции с изменением состава раствора. В этом случае график функции должен представлять собой прямую линию, однако на практике наблюдается отклонение линейной зависимости: гра-

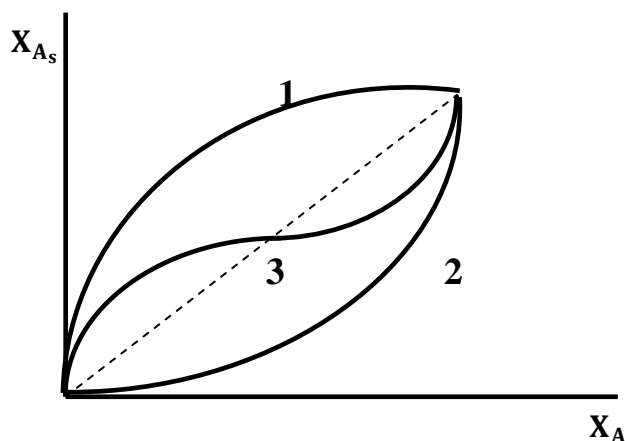


Рис. 17. Семейство изотерм адсорбции для различных значений K_x : 1- $K_x \gg 1$; 2 - $K_x \ll 1$; 3 - $K_x \approx 1$

фик пересекает прямую (пунктирная линия на рис. 17) в определенной точке. Точка пересечения отвечает такому состоянию системы, при котором одинаковы составы раствора и поверхностного слоя. Это значит, что компоненты раствора не могут быть разделены с помощью данного адсорбента.

Такое явление получило название *адсорбционной азеотропии*. Оно связано с отклонением свойств реального раствора от свойств идеального.

Учитывая, что $X_{A_s} = \Gamma / \Gamma_m$, можно записать уравнение изотермы адсорбции в виде:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m K_x X_A}{1 + X_A (K_x - 1)} \quad (36)$$

Графические зависимости гиббсовской адсорбции от мольной доли растворенного вещества A , как следует из уравнения $\Gamma = X_{A_s} \cdot X_A$, будут иметь характер, аналогичный зависимостям на рис. 17, но располагаться они будут вдоль оси абсцисс.

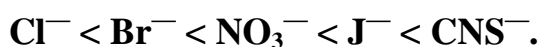
2.10.2. Закономерности адсорбции ионов электролитов. Типы ионитов. Уравнение Никольского

Ионная адсорбция не укладывается в рамки учения о молекулярной адсорбции и требует специального рассмотрения. Этот вид адсорбции рассматривается только из полярных растворителей и только на гетерополярных адсорбентах. Связь ионов с адсорбентом обусловлена как дисперсионными силами, так и кулоновскими. Поэтому адсорбционная способность зависит как от радиуса иона, так и от его заряда.

Из ионов одинакового заряда максимальной способностью к адсорбции обладают ионы наибольшего радиуса. По возрастающей адсорбционной способности ионы одинакового заряда можно расположить в так называемые *ряды Гофмейстера*. Например:



В случае анионов следует учитывать их более сложное строение: ионы могут состоять из нескольких элементов, но и в этом случае гидратированный радиус определяет для ионов одинакового заряда адсорбционную способность ионов:



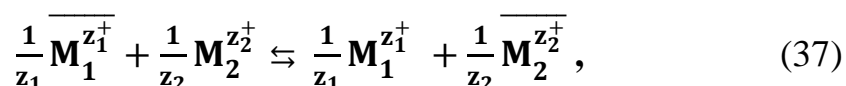
В очень сильной степени адсорбционная способность ионов зависит от их заряда.

Чем больше заряд иона, тем больше адсорбция: $\text{K}^+ \ll \text{Ca}^{2+} \ll \text{Al}^{3+}$.

Вклад заряда в адсорбционную способность ионов преобладает над влиянием их размера. Так, ионы Ba^{2+} адсорбируются сильнее, чем ионы Rb^+ , несмотря на то, что радиус последних больше (1,34 Å и 1,47 Å соответственно).

При адсорбции ионов часто наблюдают так называемую *обменную адсорбцию*. Основным отличием ионного обмена от молекулярной адсорбции является то, что на поверхности твёрдого адсорбента адсорбируются из раствора электролита не целые молекулы, а лишь ионы определенного заряда, и этот процесс сопровождается десорбцией эквивалентного количества других ионов того же знака заряда.

Схематически этот процесс можно изобразить в виде квазихимической реакции:



где горизонтальная черта над ионом означает, что ион находится в адсорбированном состоянии на твердой поверхности адсорбента.

Адсорбенты, способные обменивать свои ионы на ионы из окружающего их раствора, называются *ионитами*. Обычно это синтетические органические

смолы, состоящие из полимерной матрицы и связанных с ней ионогенных групп. При диссоциации каждая ионогенная группа разделяется на фиксированный ион, связанный с матрицей, и подвижный ион, который и обменивается на ионы раствора.

Иониты разделяются:

- на **катиониты**, обменивающие подвижные ионы водорода на катионы внешнего раствора;
- **аниониты**, обменивающие подвижные гидроксид-ионы на анионы внешнего раствора;
- **амфолиты**, способные обмениваться как катионами, так и анионами.

К катионитам следует отнести алюмосиликаты (цеолиты, пермутиты), силикагель, целлюлозу и т.д. Примером анионитов могут служить гидроксиды алюминия и железа. Амфолиты – синтетические материалы, имеющие состав типа $H^+SO_3^- - R$ или $R - N^+(CH_3)_3OH^-$, где R – органическая полимерная основа.

Иониты широко применяются в практической деятельности, особенно после 1935 года, когда был осуществлён промышленный синтез разнообразных искусственных ионообменников – *ионообменных смол*. Это высокомолекулярные нерастворимые в воде соединения, способные набухать, поглощая при этом значительное количество воды. При набухании происходит диссоциация их поверхностных полярных групп, и в приповерхностном слое ионита образуется *двойной электрический слой* (ДЭС). Ионы ДЭС как раз и обмениваются на другие ионы, имеющие большую адсорбционную способность.

Процесс ионного обмена обратим, и его направление зависит от концентрации обменивающихся ионов. Б. П. Никольский для описания закономерностей ионного обмена (1939 г.) предложил уравнение:

$$\frac{g_{M_1}^{1/z_1}}{g_{M_2}^{1/z_2}} = K \frac{a_{M_1}^{1/z_1}}{a_{M_2}^{1/z_2}}, \quad (38)$$

где g_{M_1} и g_{M_2} – содержание обменивающихся ионов в адсорбенте, моль/г;

a_{M_1} и a_{M_2} – активности обменивающихся ионов в растворе; z_1 и z_2 – заряды ионов; K – константа ионного обмена.

При малых концентрациях растворов-электролитов вместо активностей можно использовать концентрации. Уравнение (38) используют для расчета количества извлекаемых ионов из раствора, при этом значения K и максимальной обменной емкости адсорбента ($g = g_{M_1} + g_{M_2}$) определяют экспериментально.

Обменная адсорбция имеет большое значение для земледелия, так как от природы поглощённых почвой катионов зависит её плодородие. Например, почва способна поглощать и удерживать катионы K^+ и NH_4^+ , содержащиеся в удобрениях и необходимые для питания растений. Взамен этих катионов почва выделяет эквивалентные количества других катионов, например, Ca^{2+} и Mg^{2+} . Анионы, например, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} почти не поглощаются почвой.

Иониты широко применяют при получении в производственных условиях деминерализованной воды, т. е. воды, не содержащей растворенных солей. Для умягчения воды её последовательно пропускают через катионитовый и анионитовый фильтры. Катионит содержит способный к обмену ион H^+ (H-форма катионита), анионит – ион OH^- (OH-форма анионита).

В пищевой промышленности иониты применяются для очистки сока сахарной свеклы от примесей при производстве сахара, используются в производстве дрожжей, глюкозы, желатина. Катиониты применяются в медицине для увеличения времени хранения крови путём замены в ней ионов кальция на ионы натрия. Широко используются иониты для выделения из растворов антибиотиков при их производстве. С помощью ионитов извлекаются редкие и рассеянные элементы из полиметаллических руд.

Большое значение имеют иониты в сфере охраны окружающей среды. Наиболее распространенными и применяемыми для очистки сточных вод неорганическими природными ионитами являются *цеолиты*.

Цеолиты — минералы из группы водных алюмосиликатов щелочных и щелочно-земельных элементов, которые характеризуются наличием трехмерно-

го алюмокремнекислородного каркаса, образующего системы полостей и каналов, в которых расположены щелочные, щелочно-земельные катионы и молекулы воды. Общий объём системы полостей и каналов цеолита составляет до 50 % объёма каркаса цеолита. Катионы и молекулы воды слабо связаны с каркасом и могут быть частично или полностью замещены путём ионного обмена и дегидратации. Ионообменные свойства цеолитов определяются особенностями химического сродства ионов и кристаллической структуры цеолита. При этом необходимо соответствие размеров входных отверстий в цеолитовый каркас и замещающих ионов, так как каркас цеолита имеет жесткую кристаллическую структуру и, в отличие от органических смол, не может набухать с изменением объёма.

Ионным обменом на цеолитах удастся выделять ионы, извлечение которых другим методом часто представляет большую сложность. Установлена способность цеолитов адсорбировать радиоактивные ионы цезия из растворов, удалять NH_4^+ , извлекать ионы Cu, Pb, Zn, Cd, Ba, Co, Ag и других металлов, очищать природные газы. Ионоситовый эффект позволяет адсорбировать из газовых и жидких систем пары азота, CO_2 , SO_2 , H_2S , Cl_2 , NH_3 .

Контрольные вопросы

1. Чем обусловлено протекание поверхностных явлений на границе раздела фаз?
2. Сравните свойства поверхностных слоев жидких и твердых фаз.
3. Укажите направления превращения поверхностной энергии для различных физико-химических процессов, имеющих место в поверхностных слоях.
4. Дайте определение величины поверхностного натяжения и укажите размерность данной величины.
5. За счет каких процессов возможно самопроизвольное уменьшение поверхностной энергии?
6. Дайте определение адсорбции как физико-химического процесса.

7. Что такое положительная и отрицательная адсорбции?
8. Что такое адсорбат и адсорбент?
9. Перечислите типы адсорбционных процессов.
10. Перечислите отличительные особенности физической адсорбции и хемосорбции.
11. Дайте определение величин полной и избыточной (гиббсовской) адсорбции.
12. Поясните взаимосвязь между полной и избыточной адсорбциями.
13. Изобразите основные экспериментальные зависимости для процессов адсорбции.
14. Дайте определение интегральной и дифференциальной теплот адсорбции.
15. Изобразите и поясните зависимости интегральной и дифференциальной теплоты адсорбции от величин адсорбции (степени заполнения поверхности адсорбента) для однородной и неоднородной поверхностей.
16. Каким образом можно произвести расчет дифференциальной теплоты адсорбции?
17. Приведите формы уравнения Гиббса: фундаментальное, для адсорбции из растворов (концентрированных и разбавленных) и газовой фазы.
18. Приведите уравнение изотермы Генри. Для каких случаев адсорбционных процессов оно применимо?
19. Сформулируйте основные положения теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.
20. Приведите и проанализируйте уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра для адсорбции из газовой фазы и из растворов.
21. Какие параметры можно определить, пользуясь линейной формой уравнения изотермы Ленгмюра?
22. Сформулируйте основные допущения теории полимолекулярной адсорбции БЭТ.

23. Запишите уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ, поясните физический смысл входящих в него величин.
24. Представьте графическую зависимость изотермы БЭТ в линейных координатах. Каким образом из нее можно определить параметры уравнения изотермы БЭТ?
25. Запишите уравнение для расчета удельной поверхности твердого адсорбента по величине предельной адсорбции.
26. Приведите классификацию и примеры пористых адсорбентов. Каковы особенности адсорбции на пористых адсорбентах?
27. Сформулируйте основные положения потенциальной теории адсорбции Поляни.
28. Каким образом по изотерме адсорбции можно построить характеристическую кривую адсорбента?
29. Что такое температурная инвариантность характеристической кривой адсорбента? В чем состоит ее практическая значимость?
30. Каким образом определяется коэффициент аффинности в теории объемного заполнения микропор? Каким образом его можно использовать на практике?
31. Приведите уравнение изотермы Дубинина-Радушкевича. Поясните физический смысл входящих в него величин.
32. Каким образом, пользуясь линейной формой уравнения изотермы Дубинина-Радушкевича, рассчитать суммарный объем микропор адсорбента?
33. Что такое капиллярная конденсация? При каких условиях она наблюдается?
34. Запишите уравнения Томсона (Кельвина) для процесса капиллярной конденсации для шарового и цилиндрического менисков жидкого адсорбата в мезопорах.

35. Изобразите изотерму капиллярной конденсации для случая капиллярно-конденсационного гистерезиса. Поясните суть данного явления.
36. Каким образом по изотерме капиллярной конденсации можно рассчитать интегральную и дифференциальную функции распределения пор по радиусам?
37. Сформулируйте основные особенности адсорбции на границе раздела фаз Ж — Ж и Ж — Г.
38. Какие вещества относятся к классу ПАВ? Приведите примеры.
39. Изобразите на графике изотермы поверхностного натяжения для ПАВ и ПИАВ.
40. Поясните, каким образом по изотерме поверхностного натяжения для ПАВ можно построить изотерму адсорбции.
41. Что такое поверхностная активность, каков ее физический смысл?
42. Сформулируйте и поясните, используя изотермы поверхностного натяжения, правило Дюкло-Траубе.
43. Поясните, почему для ПАВ, принадлежащих к одному и тому же гомологическому ряду, существует одинаковая для всех членов ряда величина предельной адсорбции?
44. Каким образом можно определить геометрические параметры молекул ПАВ по адсорбционным данным?
45. Запишите уравнение Шишковского и поясните физический смысл входящих в него величин.
46. Сформулируйте особенности молекулярной адсорбции из растворов на твердых адсорбентах.
47. Сформулируйте правило Траубе для адсорбции органических соединений – членов одного гомологического ряда.
48. В каких случаях не применяется правило Траубе?
49. Сформулируйте правило Ребиндера для молекулярной адсорбции из растворов.

50. Запишите и проанализируйте уравнение изотермы молекулярной адсорбции из растворов.
51. Каковы основные закономерности адсорбции ионов из растворов электролитов?
52. Что такое ряды Гофмейстера?
53. Какие адсорбенты называются катионитами, анионитами, амфолитами и цеолитами? Приведите примеры.
54. Запишите уравнение Никольского для ионообменной адсорбции. Для каких целей оно используется?
55. Приведите примеры использования ионитов в различных промышленных технологиях.

Лабораторная работа

Адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границе раздела фаз раствор — воздух

При выполнении работы решаются следующие задачи:

- измерение поверхностного натяжения водных растворов ПАВ различных концентраций методом максимального давления газовых пузырьков;
- построение изотермы поверхностного натяжения;
- расчет изотермы адсорбции ПАВ на границе раздела фаз раствор - воздух по изотерме поверхностного натяжения с использованием уравнения Гиббса для разбавленных растворов;
- проверка применимости уравнения Ленгмюра для описания изотермы адсорбции ПАВ, расчет параметров данного уравнения;
- определение поверхностной активности ПАВ и проверка соблюдения правила Дюкло - Траубе для данного гомологического ряда ПАВ;
- определение геометрических размеров молекулы ПАВ (площадь полярной группы и длина), исходя из величины емкости насыщенного монослоя.

Выполнение работы

Измерение поверхностного натяжения водных растворов ПАВ различных концентраций проводится *методом максимального давления газовых пузырьков (метод Ребиндера)*. Теоретической основой метода максимального давления газовых пузырьков является уравнение Лапласа (Пьер-Симон Лаплас, 1806 г.) для сферической поверхности:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}, \quad (39)$$

где Δp – капиллярное давление, определяемое как разность давлений по обе стороны искривленной поверхности раздела фаз (жидкость — газ или жидкость — жидкость); σ – поверхностное натяжение; r – радиус кривизны поверхности.

Закон Лапласа имеет определённые ограничения. Он выполняется достаточно точно, если радиус кривизны поверхности жидкости $r \gg b$ (b — молекулярный размер).

Суть метода Ребиндера заключается в измерении давления при отрыве от кончика капилляра, касающегося мениска исследуемой жидкости, пузырьков воздуха, продуваемого через капилляр. По мере роста пузырька воздуха на конце капилляра радиус кривизны поверхности уменьшается, а давление в соответствии с уравнением Лапласа растёт. Когда радиус кривизны становится равным радиусу капилляра, давление воздуха в пузырьке достигает максимального значения, пропорционального поверхностному натяжению жидкости. В этот момент происходит отрыв пузырька, и давление резко уменьшается на некоторую величину. При повторном нагнетании воздуха в капилляр пузырек снова образуется и растёт. В случае, если капилляр погружен в исследуемую жидкость на глубину h , давление Δp увеличивается на величину гидростатического давления вышележащего слоя жидкости:

$$\Delta p = \rho_{\text{ж}}gh + \frac{2\sigma}{r}, \quad (40)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости; g – ускорение свободного падения.

Установка для измерения поверхностного натяжения состоит из измерительного сосуда 1, тонкостенного капилляра с отшлифованным кончиком 2, жидкостного манометра 3 и аспиратора 4 для создания разрежения в системе (рис. 18).

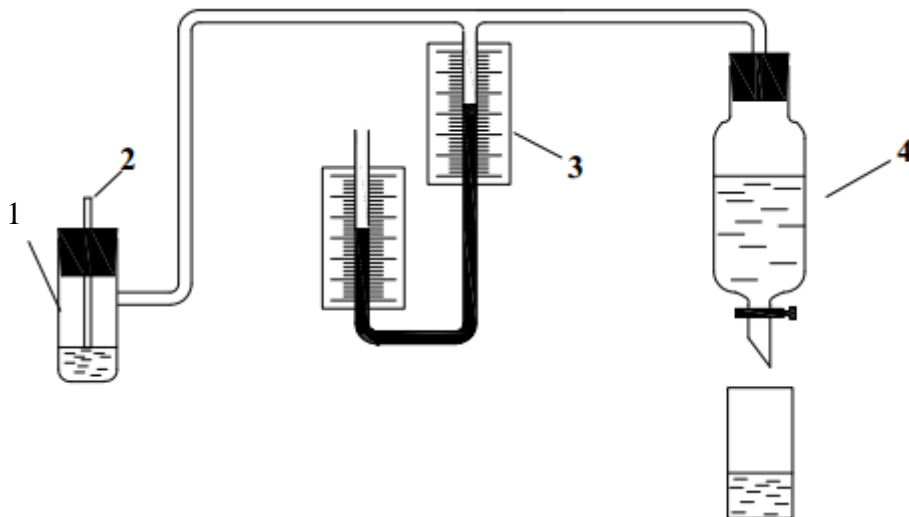


Рис. 18. Схема установки для измерения поверхностного натяжения методом Ребиндера: 1 – измерительный сосуд; 2 – капилляр; 3 – жидкостной манометр; 4 – аспиратор

Порядок работы на установке

Измерительный сосуд заполняется исследуемой жидкостью объемом 10 мл. При этом нужно следить за тем, чтобы кончик капилляра был погружен в нее не более чем на 0,5 мм. В этом случае гидростатическое давление вышележащего столба жидкости незначительно, и первым слагаемым в уравнении (40) можно пренебречь. Сосуд соединяют отводной трубкой с аспиратором и манометром. Аспиратор заполняют водой и плотно закрывают пробкой. Так же герметично должен быть закрыт пробкой, в которую вставлен капилляр, и измерительный сосуд. Медленно открывая кран аспиратора, постепенно увеличивают разрежение в измерительном сосуде, в результате чего из капилляра начинают выходить пузырьки воздуха. Плавно регулируя степень открывания крана, добиваются, чтобы пузырьки воздуха проскакивали в раствор с интервалом 15 – 20 секунд. Затем с помощью жидкостного манометра измеряется максимальное давление, соответствующее наибольшей разности уровней жидкости в правом и

левом коленах манометра. Замеры давления производят 3 раза, усредняя полученные значения.

Поскольку радиус капилляра неизвестен, поверхностное натяжение исследуемого раствора измеряют относительным методом, определяя в предварительном опыте *константу измерительного сосуда*, которая зависит от радиуса капилляра и не зависит от природы исследуемой жидкости. С этой целью измеряют давление Δp_0 при отрыве пузырька в стандартную жидкость, в качестве которой используется дистиллированная вода с известным при температуре проведения опыта коэффициентом поверхностного натяжения σ_0 , близким к коэффициенту поверхностного натяжения σ исследуемой жидкости:

$$K_{\text{сосуда}} = \sigma_0 / \Delta p_0. \quad (41)$$

При этом полагают, что радиусы пузырьков, выдуваемых из одного и того же капилляра во всех случаях будут одинаковы.

Поверхностное натяжение исследуемой жидкости рассчитывают по формуле:

$$\sigma = K_{\text{сосуда}} \Delta p, \quad (42)$$

где Δp – давление, при котором происходит отрыв пузырька в исследуемую жидкость.

В экспериментальной части работы необходимо определить поверхностное натяжение растворов ПАВ различных концентраций. Растворы готовят непосредственно перед измерениями путем разбавления исходного раствора ПАВ дистиллированной водой. Общий объем растворов одинаков и составляет 10 мл (исследуемое ПАВ берется по указанию преподавателя). Всего готовят 6 – 8 растворов различных концентраций.

Сначала определяют давление при отрыве пузырька в дистиллированную воду, а затем в растворы ПАВ, начиная с меньших концентраций. В этом случае измерительный сосуд и капилляр при переходе от одного раствора к другому можно не промывать. Отработанные растворы ПАВ сливают в специальную емкость с надписью «ОТХОДЫ ПАВ».

Обработка экспериментальных данных

Рассчитать поверхностное натяжение водных растворов ПАВ при различных концентрациях, пользуясь формулами (41) и (42).

Построить изотерму поверхностного натяжения ПАВ $\sigma = f(c)$. Перед построением графика выбрать такой масштаб, чтобы размеры графика были не менее 15x15 см. Обязательно провести смещение оси ординат относительно нулевого значения.

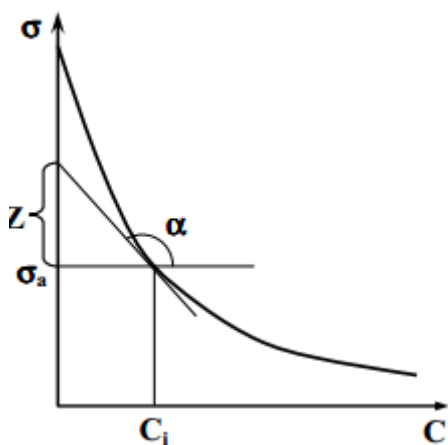


Рис. 19. Расчет величины избыточной адсорбции

Пользуясь уравнением Гиббса (8) для разбавленных растворов рассчитать величину избыточной адсорбции Γ при различных концентрациях ПАВ, проводя касательные к изотерме поверхностного натяжения в i -й точке при концентрации ПАВ c_i и определяя величину отрезка Z на оси ординат:

$$\Gamma = Z / RT.$$

При адсорбции ПАВ величины полной и избыточной адсорбции совпадают, т.к. адсорбционные объемы невелики и адсорбция протекает в мономолекулярном слое: $a \approx \Gamma$.

Построить изотерму полной адсорбции ПАВ $a = f(c)$, аналогичную кривой на рис. 5. Точкой пересечения осей координат должен быть ноль.

Проверить применимость уравнения Ленгмюра для описания изотермы адсорбции. Для этого экспериментальные данные представить в линейных координатах данного уравнения $c/a = f(c)$. Соблюдение линейной зависимости свидетельствует о применимости уравнения.

Рассчитать параметры уравнения Ленгмюра – предельную адсорбцию a_m и константу адсорбционного равновесия b , исходя из значений коэффициентов линейной регрессии зависимости $c/a = f(c)$. Котангенс угла наклона прямой равен величине предельной адсорбции a_m , а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $1/a_m b$.

Для получения близких к табличным значений геометрических параметров молекулы ПАВ величина предельной адсорбции должна составить $\approx 8 \cdot 10^{-6}$ моль/м² для всех членов гомологического ряда.

По данным адсорбционных измерений определить геометрические размеры молекулы ПАВ: длину молекулы $\ell = (a_m M) / \rho$ (28), где M – молярная масса ПАВ, кг/моль; ρ – плотность ПАВ, кг/м³; площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ в насыщенном монослое $S_0 = 1 / (a_m N_A)$ (29).

Оценить точность расчета геометрических параметров молекулы ПАВ по адсорбционным данным, пользуясь значениями длин связей:

C – C 1,54 Å, C – H 1,09 Å, C – O 1,43 Å, O – H 0,96 Å

и площади полярной группы $\approx 20 \cdot 10^{-20}$ м² в молекулах спиртов.

Рассчитать для исследуемого ПАВ величину поверхностной активности $g = - (d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0}$ как отрицательный тангенс угла наклона касательной, проведенной к изотерме поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$ в точке ее пересечения с осью ординат (рис. 13).

Проверить применимость правила Дюкло – Траубе). Для этого воспользоваться значениями поверхностной активности для соседних членов одного гомологического ряда. Аналогичное соотношение должно соблюдаться и для констант адсорбционного равновесия b соседних гомологов.

Сделать выводы по результатам выполнения лабораторной работы.

Объяснить:

- характер зависимости $\sigma = f(c)$ для ПАВ;
- характер зависимости $a = f(c)$ и знак величины адсорбции ПАВ;
- почему уравнение Ленгмюра применимо к описанию изотерм адсорбции ПАВ на границе раздела фаз жидкость – газ?
 - существование одного значения предельной адсорбции в гомологическом ряду ПАВ;
 - влияние строения молекулы ПАВ на его адсорбционную способность;
 - почему площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ в насыщенном монослое, не зависит от длины углеводородного радикала?

3. Устойчивость дисперсных систем. Двойной электрический слой на границе раздела фаз

3.1. 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).

3.2. 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 ультрамикроретерогенных 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), то их концентрация в верхних слоях уменьшается, а в нижних – возрастает, 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 противостоять осаждающему действию силы 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:

$$\Delta h_{1/2} = \frac{RT \ln 2}{V g N_A (\rho - \rho_0)}, \quad (43)$$

где V – объем частицы; ρ и ρ_0 – плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно.

Из уравнения (43) 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 микрогетерогенные и грубодисперсные.

3.3. 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 агрегативной устойчивости:

1) **электростатический фактор** заключается в снижении межфазного натяжения вследствие образования двойного электрического слоя (ДЭС) 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.

3.4. Механизмы образования двойного электрического слоя

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 проти-

воположного 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 мало-растворимыми 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 молекулы, которые способны поляризоваться в поверхностном слое. В этом случае положительно заряжается та фаза, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость.

3.5. Теории строения двойного электрического слоя

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. 20, 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. 20, 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.

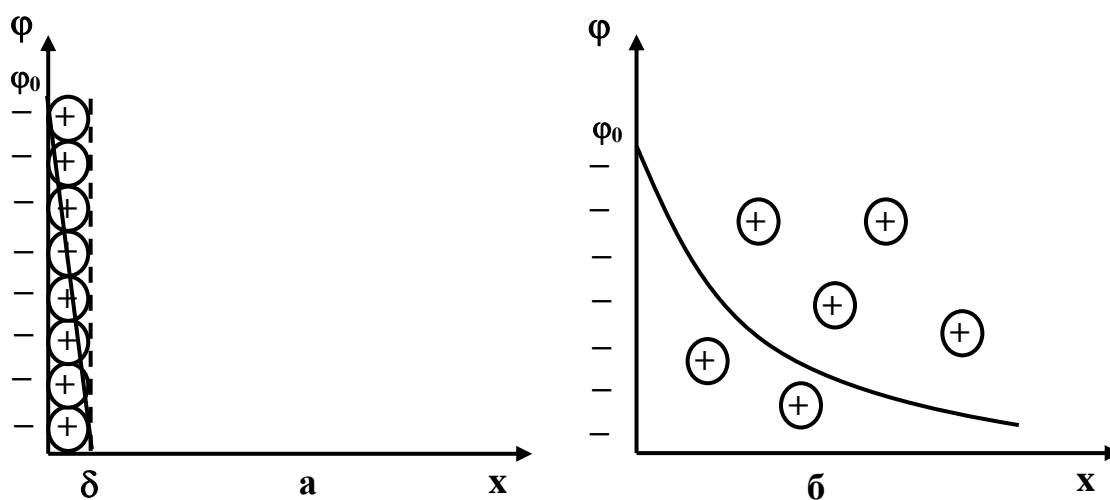


Рис. 20. Распределение потенциала в двойном электрическом слое, соответствующее основным положениям теорий Гельмгольца (а) и Гуи-Чепмена (б)

При этом вероятность нахождения противоионов в диффузном слое с увеличением расстояния от границы раздела убывает по гиперболической зависимости.

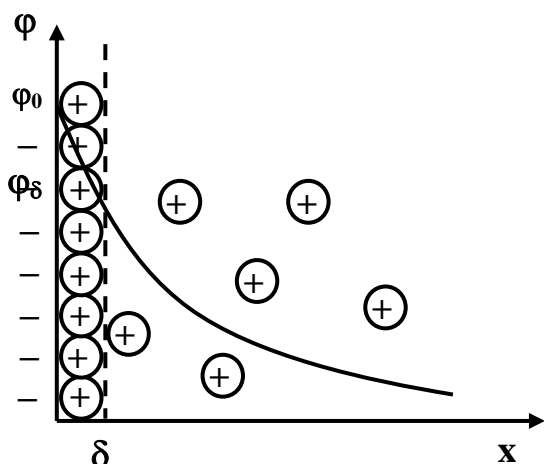


Рис. 21. Распределение потенциала в ДЭС согласно теории Штерна

Однако данные экспериментов показывают, что при разрушении ДЭС на поверхности частиц находится остаточный заряд противоионов. Следовательно, часть противоионов прочно связана с поверхностью коллоидной частицы.

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. 21.

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. Величина **потенциала поверхности частицы** φ_0 определяется плотностью зарядов потенциалопределяющих ионов на единице поверхности.

Адсорбционный потенциал на границе плотной части ДЭС толщиной δ , обозначенный на рис. 21 φ_δ , можно найти из уравнения:

$$\varphi_\delta = \varphi_0 - \frac{\delta}{\varepsilon \varepsilon_0} \frac{1}{C_s}, \quad (44)$$

где C_s – емкость плотной части ДЭС; ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – электрическая постоянная вакуума.

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*:

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

$$\varphi = \varphi_\delta \exp[-\kappa(x - \delta)]. \quad (45)$$

Для выяснения физического смысла величины κ в уравнении (45) примем, что $(x - \delta) = \lambda_{\text{эф}} = \frac{1}{\kappa}$. Тогда величина $\lambda_{\text{эф}}$ будет представлять собой расстояние, на котором потенциал в диффузной части ДЭС уменьшается по сравнению с потенциалом φ_δ в e раз.

$$\lambda_{\text{эф}} = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 RT}{2F^2 I}} = \kappa \sqrt{\frac{\epsilon T}{I}}, \quad (46)$$

где F – постоянная Фарадея; I – ионная сила раствора.

Это расстояние называется *эффективной толщиной диффузной части ДЭС*.

Из уравнения (46) следует, что эффективная толщина диффузной части $\lambda_{\text{эф}}$ зависит от температуры, природы растворителя и концентрации ионов в растворе.

Приведенная на рис. 21 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.

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

Выбор потенциалопределяющих ионов проводится по *правилу Фаянса-Пескова-Липатова*:

потенциалопределяющими могут быть ионы, которые способны дотраивать кристаллическую решетку твердого тела, то есть входящие в состав кристаллической решетки или им изоморфные, а также ионы, которые взаи-

модействуют с компонентами кристаллической решетки с образованием труднорастворимых соединений.

Противоионами являются ионы, противоположные по знаку заряда потенциалоопределяющим и не образующие с ними труднорастворимых соединений.

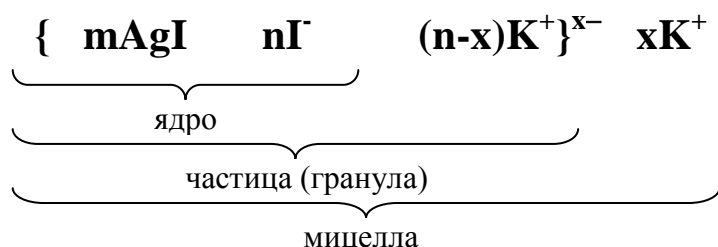
Двойной электрический слой в целом *электронейтрален*, и суммарный заряд потенциалоопределяющих ионов численно равен заряду противоионов.

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

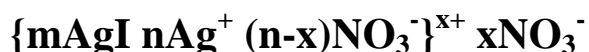


На образующихся в результате реакции **m** ультрамикроскопических кристалликах иодида серебра, являющихся агрегатом, будут адсорбироваться ионы **I** из объема раствора, которые будут обуславливать заряд и потенциал поверхности. В результате адсорбции частицы золя приобретают отрицательный заряд, который компенсируется противоионами **K⁺**, и на межфазной поверхности формируется двойной электрический слой. Если количество ионов **I**, адсорбированных на поверхности частиц, равно **n**, то, согласно правилу электронейтральности, суммарное количество противоионов **K⁺** 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 гидрозоля иодида серебра, стабилизированного иодидом калия, может быть представлена таким образом:



Если бы при получении гидрозоля иодида серебра в качестве стабилизатора был использован нитрат серебра **AgNO₃**, 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.

3.7. 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 протыкающая 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 заряженными частицами на бумаге не адсорбируется, и образуется равномерно окрашенное пятно.

3.8. Электрокинетический потенциал. Электрокинетические явления

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, по-

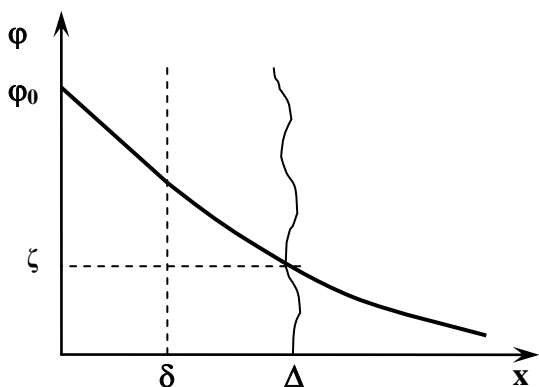


Рис. 22. Положение границы скольжения в двойном электрическом слое

этому 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 *ζ(дзета) - потенциалом* (рис. 22).

ζ-потенциал в общем случае всегда меньше потенциала диффузного слоя, и это различие тем больше, чем меньше эффективная толщина диффузного слоя. Так как ζ-потенциал является частью общего скачка потенциала в ДЭС, величина его в большой степени будет зависеть от толщины диффузного слоя и потенциала φ_0 , причем чем больше λ_{φ} и φ_0 , тем больше величина ζ-потенциала. *Все факторы, влияющие на толщину диффузного слоя, вызывают изменение ζ-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. ζ-потенциал следует считать одной из важнейших количественных характеристик агрегативной устойчивости.

Определение величины и знака ζ-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 определяются свойствами мембраны и раствора электролита. Качественное изучение электроосмоса позволяет определить знак ζ -потенциала, а количественные измерения – установить зависимость между скоростью переноса жидкости в порах мембраны и величиной электрокинетического потенциала.

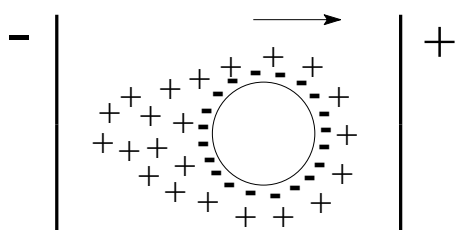


Рис. 23. Схема электрофореза

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 неподвижной дисперсионной среде в электрическом

поле получило название *электрофорез*.

Схему движения частиц в электрическом поле иллюстрирует рис. 23. **Уравнение Гельмгольца-Смолуховского** для определения ζ -потенциала при электрофорезе:

$$\zeta = \frac{\eta \mathbf{u}}{\epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}}, \quad (48)$$

где \mathbf{u} – линейная скорость движения частиц дисперсной фазы в электрическом поле; \mathbf{E} – напряженность электрического поля; η – вязкость дисперсионной среды.

Отношение \mathbf{u}/\mathbf{E} получило название *электрофоретическая подвижность* ($U_{\text{эф}}$). На практике может наблюдаться несовпадение экспериментально установленных значений электрофоретической подвижности со значениями, рас-

считанными по уравнению Гельмгольца-Смолуховского (48). 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 ζ -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 ζ -потенциала используются при исследовании коллоидных растворов и, в частности, растворов лиофобных золей. Электрокинетический потенциал рассчитывают по скорости движения частиц дисперсных фаз золей, 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 ζ -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.

3.9. Влияние электролитов на ζ -потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем

По своему влиянию на ζ -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 ζ -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 потенциалоопределяющие ионы и способны к интенсивному хемосорбционному взаимодействию с поверхностью ядра мицеллы, в результате чего изменяется поверхностная плотность заряда и потенциал поверхности.

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

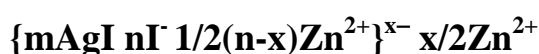
Формула мицеллы исходного золя: $\{m \text{ AgI } n \Gamma \text{ (n-x) K}^+\}^{x-} \text{ x K}^+$

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 сжатия диффузного слоя в результате повышения ионной силы раствора (что вызывает уменьшение $\lambda_{\text{дф}}$). Это приводит к снижению ζ -потенциала и падению агрегативной устойчивости системы. Изменение распределения потенциала для гидрозоля иодида серебра под влиянием, например, *нитрата калия* качественно иллюстрируют данные, приведенные на рис. 24, а.

Если индифферентный электролит содержит ионы, отличные от противоионов 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 ζ -потенциала и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем увеличивается с ростом заряда противоионов (рис. 24, б).

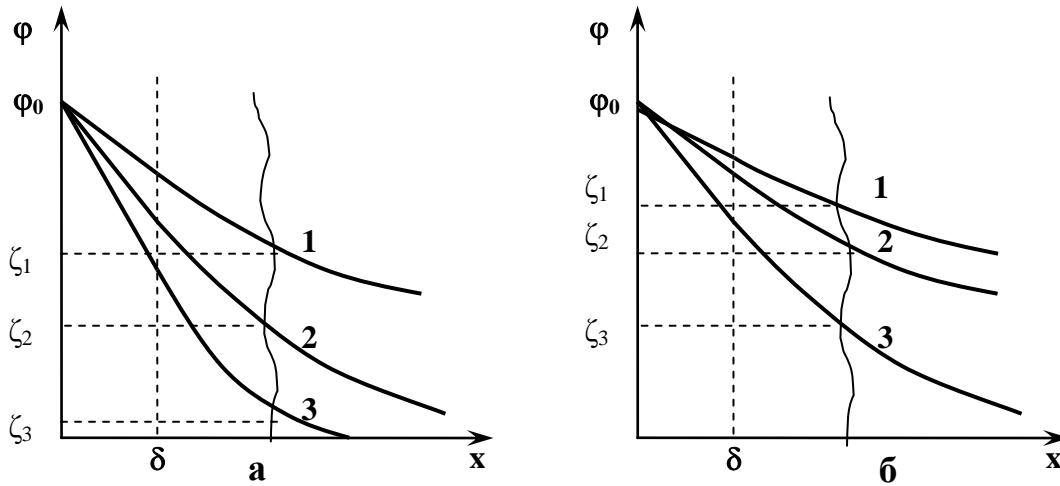


Рис. 24. Влияние концентрации электролита (а) и заряда противоиона (б) на распределение потенциала в двойном электрическом слое. а: 1 – без добавки электролита; 2 – с добавкой электролита с концентрацией C_1 ; 3 – с добавкой электролита с концентрацией C_2 ($C_2 > C_1$); б: 1 – без добавки электролита; 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.*

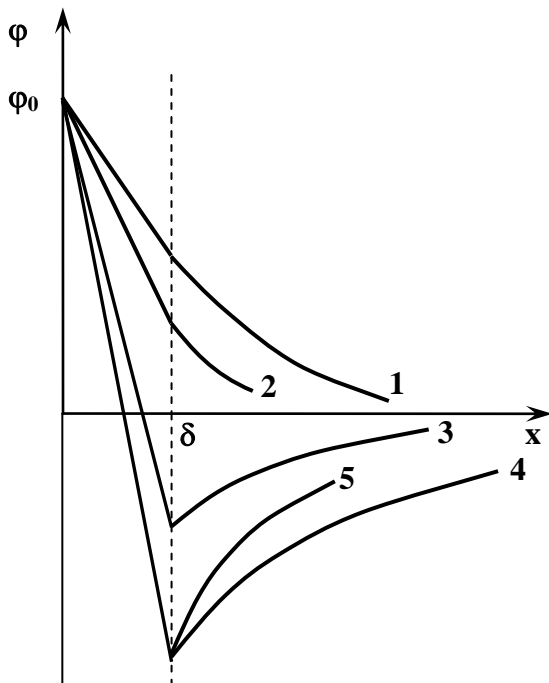


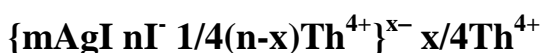
Рис. 25. Влияние концентрации Th^{4+} на распределение потенциала в двойном электрическом слое: 1 – без добавки электролита; 2–5 – с добавками с различной концентрацией $C_2 < C_3 < C_4 < C_5$

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, Fe^{3+} , Th^{4+} , 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 про-

тивоионов адсорбционного слоя может превысить заряд поверхности ядра мицеллы. Для восстановления электронейтральности ДЭС в диффузном слое должны появиться ионы, одинаковые по знаку потенциалоопределяющим. 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 Th^{4+} , обладающие более высоким адсорбционным потенциалом, вытесняют ионы K^+ в плотной и диффузной частях ДЭС:



Так как адсорбция ионов 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

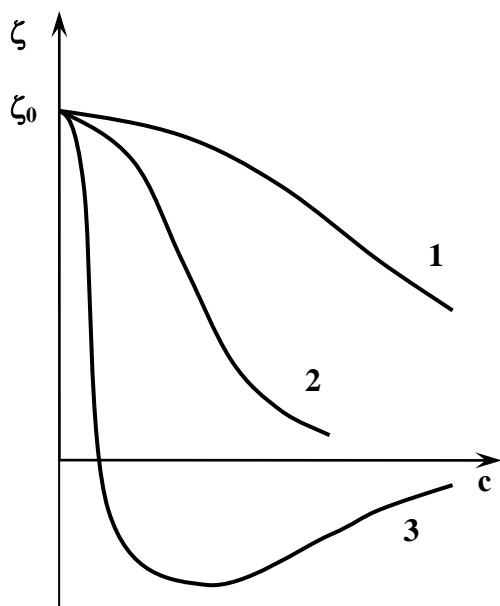
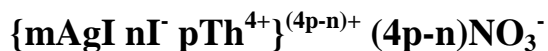


Рис. 26. Влияние концентрации индифферентных электролитов на ζ -потенциал частиц золя AgI :
1 – добавка KNO_3 ; 2 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;
3 – $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

заряда адсорбционного слоя в диффузном слое появляются ионы NO_3^- . Происходит *адсорбционная перезарядка*: φ_0 и ζ -потенциал имеют разные знаки (кривая 3 рис. 25). Формула мицеллы приобретает вид:



При определенных концентрациях нитрата тория \mathbf{C}_4 достигается предел адсорбции ионов Th^{4+} в плотной части, и при дальнейшем повышении концентрации электролита до \mathbf{C}_5 потенциал φ_δ не изменяется, происходит сжатие диффузного слоя.

Зависимость ζ -потенциала частиц иодида серебра от концентрации индифферентных электролитов показана на рис. 26. Минимум на кривой 3 (рис. 26) 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 ζ -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 по-

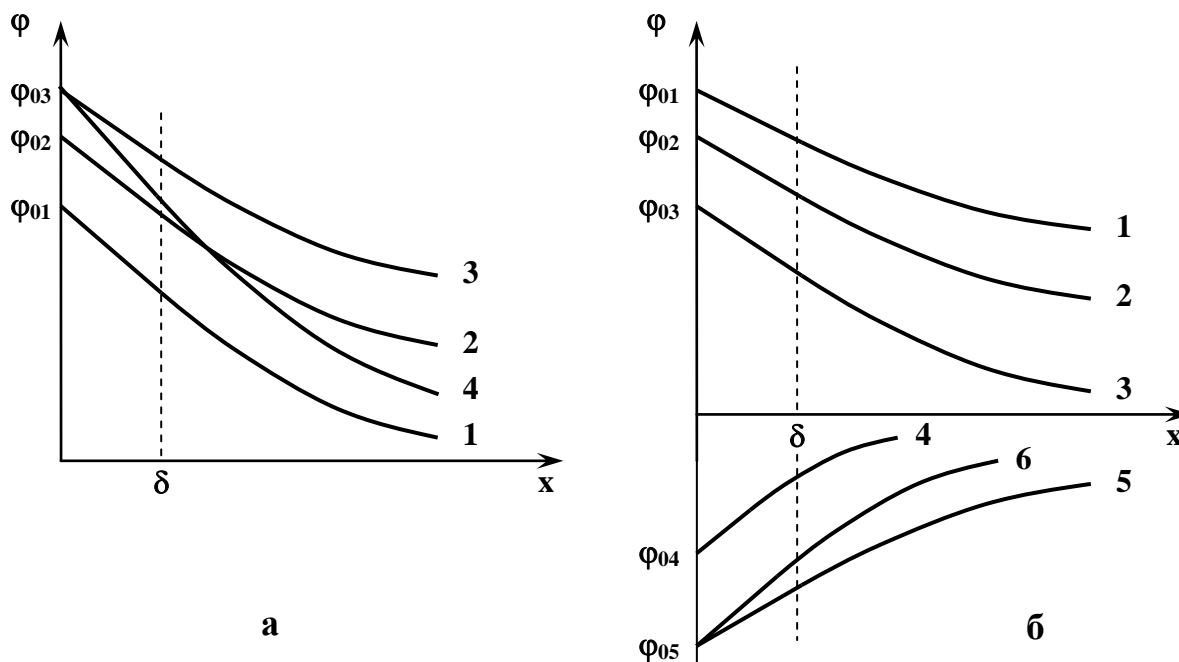
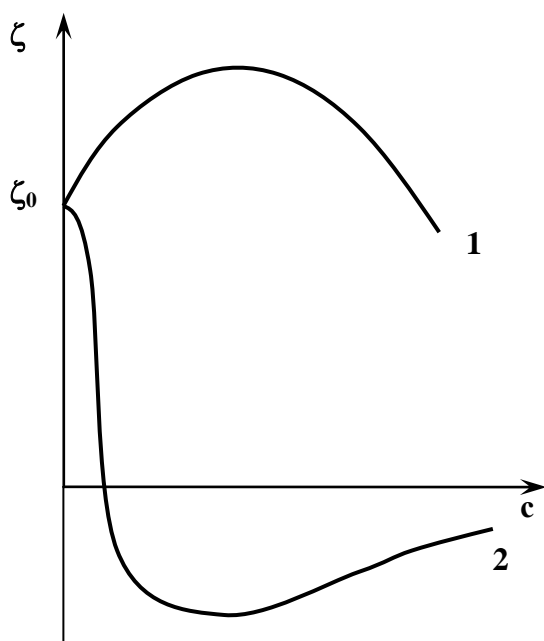


Рис. 27. Влияние концентрации неиндифферентного электролита с одноименными (а) и разноименными (б) потенциалопределяющими ионами на распределение потенциала в двойном электрическом слое коллоидной частицы: 1 – без добавки электролита; 2–6 – с добавками различных концентраций $c_2 < c_3 < c_4 < c_5 < c_6$

верхности Φ_0 и вызывает увеличение ζ -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 поверхности Φ_0 (электролит *становится индифферентным* по отношению к исходному золю), но приводит к сжатию диффузного слоя, обусловленному увеличением ионной силы раствора, а следовательно, к снижению ζ -потенциала и падению агрегативной устойчивости.

В качестве примера на рис. 27, а приведены кривые распределения потенциала в ДЭС частицы гидрозоль иодида серебра при различных концентрациях KI, а на рис. 28 (кривая 1) – зависимость ζ -потенциала частиц золя от концентрации иодид-ионов. Из рис. 28 следует, что ζ -потенциал частиц иодида серебра с ростом концентрации KI сначала возрастает, а потом уменьшается. Максимум на кривой 1 (рис. 28) соответствует концентрации c_3 , при которой достигается предел адсорбции иодид-ионов на поверхности ядра мицеллы.



Особенность влияния данного типа неиндифферентных электролитов на ζ -потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных золь заключаются в том, что ионы электролита способны вступать в химические реакции с потенциалопределяющими ионами с образованием труднорастворимых соединений. Это сопровождается снижением концентрации по-

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

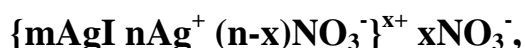
Особенность влияния данного типа неиндифферентных электролитов на ζ -потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных золь заключается в том, что ионы электролита способны вступать в химические реакции с потенциалопределяющими ионами с образованием труднорастворимых соединений. Это сопровождается снижением концентрации по-

Рис. 28. Влияние концентрации неиндифферентных электролитов с одноименным (1) и разноименным (2) потенциалопределяющим ионом на ζ -потенциал частиц лиофобных золь

тенциалоопределяющих ионов, что вызывает падение потенциала поверхности Φ_0 , уменьшение ζ -потенциала частиц и агрегативной устойчивости системы.

При определенной концентрации электролита происходит *химическая перезарядка поверхности частицы*, которая сопровождается изменением структуры ДЭС и природы потенциалоопределяющих ионов. Наблюдается изменение знака ζ -потенциала, как и в случае адсорбционной перезарядки. Дальнейшее повышение концентрации электролита приводит к росту величин адсорбции потенциалоопределяющих ионов, что вызывает увеличение Φ_0 и ζ -потенциала частицы и повышение агрегативной устойчивости золя. При некоторых значениях концентраций может быть достигнут предел адсорбции потенциалоопределяющих ионов, *электролит становится индифферентным*, и далее наблюдается сжатие диффузного слоя, обусловленное увеличением ионной силы раствора.

В качестве примера на рис. 27, б приведены кривые распределения потенциала в двойном электрическом слое частицы гидрозольа иодида серебра при различных концентрациях нитрата серебра, а на рис. 28 (кривая 2) – зависимость ζ -потенциала частиц золя от концентрации ионов Ag^+ . Из рис. 28 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 потенциалоопределяющие ионы. Минимум на кривой 2 (рис. 28) отвечает концентрации c_5 , при которой достигается предел адсорбции потенциалоопределяющих ионов Ag^+ на поверхности ядра мицеллы.

Таким образом, влияние добавок электролитов на ζ -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.

3.10. Закономерности электролитной коагуляции лиофобных дисперсных систем

Как было показано выше, лиофобные коллоиды являются термодинамически неустойчивыми системами, существующими благодаря стабилизации за счет возникновения двойного электрического слоя. Изменение состояния ДЭС может, следовательно, привести к потере агрегативной устойчивости – слипанию частиц в более крупные агрегаты, т.е. *коагуляции золя*.

Коагуляция зольей может быть вызвана различными факторами: прибавлением электролитов, нагреванием или замораживанием, механическим воздействием и т.д. Наиболее важным и изученным фактором коагуляции гидрофобных коллоидов является воздействие на них растворов электролитов. Коагуляция под действием добавок электролитов называется *электролитной коагуляцией*.

Внешние признаки коагуляции:

- 1) помутнение,
- 2) появление осадка,
- 3) повышение вязкости и т.д.

Различают две стадии коагуляции:

- 1) *скрытая коагуляция* (частицы укрупняются, но система не теряет седиментационную устойчивость);
- 2) *явная коагуляция* – система теряет устойчивость, частицы дисперсной фазы образуют осадок.

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). Коагули-

рующая способность численно равна объему золя, который скоагулирован добавлением 1 моль-экв электролита.

- **Правило знака заряда:** в электролите коагулирующим действием обладает ион (*ион – коагулятор*), заряд которого противоположен по знаку заряду частиц дисперсной фазы.

- **Правило Гарди:** коагуляция происходит при достижении критического значения ζ -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.

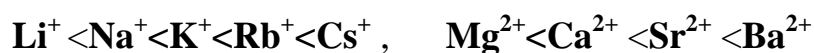
- Коагулирующая сила электролита возрастает с увеличением заряда коагулирующего иона. Данная зависимость нашла свое выражение в эмпирическом **правиле Шульце-Гарди:** коагулирующая способность иона-коагулятора возрастает пропорционально некоторой высокой степени его заряда:

$$\frac{1}{C_{\text{к}}^{\text{I}}} : \frac{1}{C_{\text{к}}^{\text{II}}} : \frac{1}{C_{\text{к}}^{\text{III}}} = 1 : (20 \div 40) : (300 \div 500). \quad (49)$$

Правило имеет приближенный характер и справедливо только для неорганических ионов; некоторые однозарядные органические ионы обладают более сильным коагулирующим действием, чем двухзарядные неорганические ионы, что обусловлено их сильной специфической адсорбируемостью.

- При равном заряде коагулирующих ионов коагулирующая способность увеличивается с ростом их кристаллографического радиуса (или массы иона).

- Расположение ионов равного заряда в порядке возрастания коагулирующей способности называется **лиотропным рядом:**



- **Коагулирующее действие смеси электролитов** проявляется по-разному, в зависимости от природы ионов, вызывающих коагуляцию. Если электролиты в смеси близки по своим свойствам (например, NaCl и KCl), то коагулирующее действие их суммируется. В этом случае говорят об **аддитивности** действия

ионов. В некоторых случаях коагулирующее действие многозарядных ионов электролита ослабляется при введении в раствор второго электролита, коагулирующие ионы которого имеют меньшую величину заряда. В этом случае образовавшаяся смесь оказывает более слабое воздействие на золь, чем исходный электролит. Это явление, получившее название *антагонизм* ионов, не всегда находит объяснение. Коагулирующее действие смеси электролитов может возрастать в большей степени, чем по правилу аддитивности. Это явление называется *синергизмом* ионов. Причина его во многих случаях также заключается в химическом взаимодействии между ионами, приводящем к получению многозарядных комплексных ионов, обладающих повышенной адсорбционной способностью.

- Коагуляция золь может быть вызвана его взаимодействием с другим золем, частицы которого имеют противоположный заряд. Так, смешение золь гидроксида железа, частицы которого имеют положительный заряд, с золем сульфида мышьяка с отрицательно заряженными частицами приводит к их взаимной коагуляции:



В данном случае коагуляция обусловлена тем, что коллоидные частицы одного вида являются ионами-коагуляторами для частиц другого вида.

- Взаимная коагуляция коллоидных систем может наблюдаться и тогда, когда частицы золь имеют одноименный заряд; в этом случае причиной потери устойчивости одного из золь является сильная специфическая адсорбция иона – стабилизатора данной системы поверхностью коллоидных частиц другой системы.

Коагуляцию широко используют при очистке воды, поступающей в водопроводную сеть. Для этого в нее добавляют сульфаты алюминия и железа (III), которые, являясь хорошими коагулянтами, кроме того, гидролизуются с образованием золь гидроксидов металлов. Частицы этих золь обычно имеют заряд, противоположный знаку заряда гранул, присутствующих в воде. В результате происходит взаимная коагуляция золь и их осаждение.

Процессы коагуляции играют существенную роль в живом организме, т.к. биологические жидкости содержат в своем составе коллоидно-дисперсные частицы, находящиеся в соприкосновении с растворенными электролитами. В норме данные системы обычно находятся в состоянии равновесия и коагуляционные процессы в них не протекают. Но это равновесие можно легко нарушить при внесении извне дополнительного количества электролита. Причем, вводя его в организм, надо учитывать не только его концентрацию в биологической жидкости, но и заряд ионов. Так, изотонический раствор NaCl нельзя заменить изотоническим раствором MgCl₂, поскольку в этой соли, в отличие от NaCl, содержатся двухзарядные ионы Mg²⁺, обладающие более высокой коагулирующей способностью, чем ионы Na⁺.

3.11. Теория устойчивости лиофобных коллоидов ДЛФО

При изучении коагуляции золь возникло много теорий, с помощью которых пытались на качественном и количественном уровнях объяснить все наблюдаемые закономерности.

Так, в 1908 г. Г. Фрейндлих сформулировал основные положения *адсорбционной теории коагуляции*, наблюдаемой при введении в золь электролитов. Согласно этой теории, агрегация коллоидных частиц происходит вследствие адсорбции противоионов поверхностью гранулы и уменьшения ее ζ- потенциала. Однако эта теория имела ограниченное применение, т.к. учитывала только влияние электролитов и не могла объяснить те факты, в которых слипание частиц было связано лишь с изменениями в диффузном слое мицеллы, а величина ζ- потенциала гранулы оставалась неизменной.

Позже Г. Мюллером была разработана *электростатистическая теория*, которая уже исходила из того, что введение электролита в золь не изменяет общего заряда в двойном электрическом слое частицы, а вызывает сжатие (уменьшение размеров) диффузного слоя. Это и приводит к уменьшению устойчивости системы.

Важнейшие положения адсорбционной, электростатической и ряда других теорий коагуляции вошли составной частью в современную теорию устойчивости ДЛФО, которая хорошо согласуется с поведением типичных лиофобных дисперсных систем.

Теория ДЛФО (в соответствии с первыми буквами фамилий авторов), разработанная советскими физиками Б. В. Дерягиным, Л. Д. Ландау и голландскими физико-химиками Э. Фервеем, Я. Овербеком, рассматривает устойчивость (или неустойчивость) дисперсных систем как результат совместного действия сил отталкивания и притяжения между частицами дисперсной фазы. Силы притяжения проявляются только на очень малых расстояниях, соизмеримых с радиусом частиц, на больших расстояниях ими можно пренебречь. При сближении частиц эти силы резко возрастают. Электростатические силы отталкивания также не проявляются на больших расстояниях.

Согласно теории ДЛФО между любыми частицами при их сближении возникает *расклинивающее давление* разделяющей их жидкой прослойки вследствие одновременного действия сил притяжения и отталкивания.

Расклинивающее давление – это избыточное давление, которое необходимо приложить к поверхностям, ограничивающим тонкую пленку, чтобы ее толщина оставалась постоянной или могла быть обратимо изменена в термодинамически равновесном процессе.

Представление о расклинивающем давлении – одно из фундаментальных в физико-химии дисперсных систем. Расклинивающее давление возникает всегда, когда между частицами дисперсной фазы (твёрдыми, жидкими или газообразными) образуется тонкая прослойка жидкости. В слое воды толщиной 1 мкм, заключённой между двумя поверхностями слюды, расклинивающее давление равно 430 Па. При толщине прослойки воды 0,04 мкм расклинивающее давление существенно выше и составляет $1,88 \cdot 10^4$ Па.

Если *преобладает отталкивание частиц*, то расклинивающее давление имеет положительное значение. В этом случае толщина прослойки дисперсионной среды между частицами увеличивается, что приводит к снижению веро-

ятности слипания частиц при их сближении и, тем самым, повышает агрегативную устойчивость системы.

Если преобладает притяжение между частицами, то расклинивающее давление имеет отрицательное значение. В этом случае толщина прослойки дисперсионной среды между частицами уменьшается, что приводит к возможности непосредственного контакта и слипания частиц при их сближении и, тем самым, снижает агрегативную устойчивость системы.

Таким образом, критерием устойчивости дисперсной системы в теории ДЛФО является баланс между силами притяжения и отталкивания.

В простейшем своем варианте из вышеперечисленных факторов агрегативной устойчивости (см. раздел 3.3) теория ДЛФО учитывает только электростатический и рассматривает только две составляющие расклинивающего давления – электростатическую и молекулярную. Электростатическую природу имеют силы отталкивания, а молекулярную (Ван-дер-Ваальсово взаимодействие) – силы притяжения между сближающимися частицами.

Для частиц одинакового радиуса энергия Ван-дер-Ваальсова притяжения зависит от расстояния между частицами h согласно уравнению:

$$U_{пр} = - \frac{A}{12\pi h^2}, \quad (50)$$

где A – константа Гамакера, зависящая от потенциалов ионизации и полярности молекул, составляющих частицы дисперсных фаз.

Из всех видов межмолекулярного взаимодействия (дисперсионное, ориентационное, индукционное) дисперсионное взаимодействие является универсальным, т.к. не зависит от температуры, полярности и для ансамбля частиц обладает свойством аддитивности.

Зависимость энергии электростатического отталкивания от расстояния между частицами h выражается уравнением:

$$U_{от} = 2\varepsilon_0 \varepsilon \varphi_s^2 e^{-\kappa h}, \quad (51)$$

где φ_δ – электрический потенциал адсорбционного слоя; κ – величина, обратная эффективной толщине диффузного слоя; ϵ – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; ϵ_0 – электрическая постоянная вакуума.

Для области малых электрических потенциалов *суммарная энергия* взаимодействующих частиц будет равна:

$$U(h) = 2\epsilon_0\epsilon\kappa\varphi_\delta^2 e^{-\kappa h} - \frac{A}{12\pi h^2}. \quad (52)$$

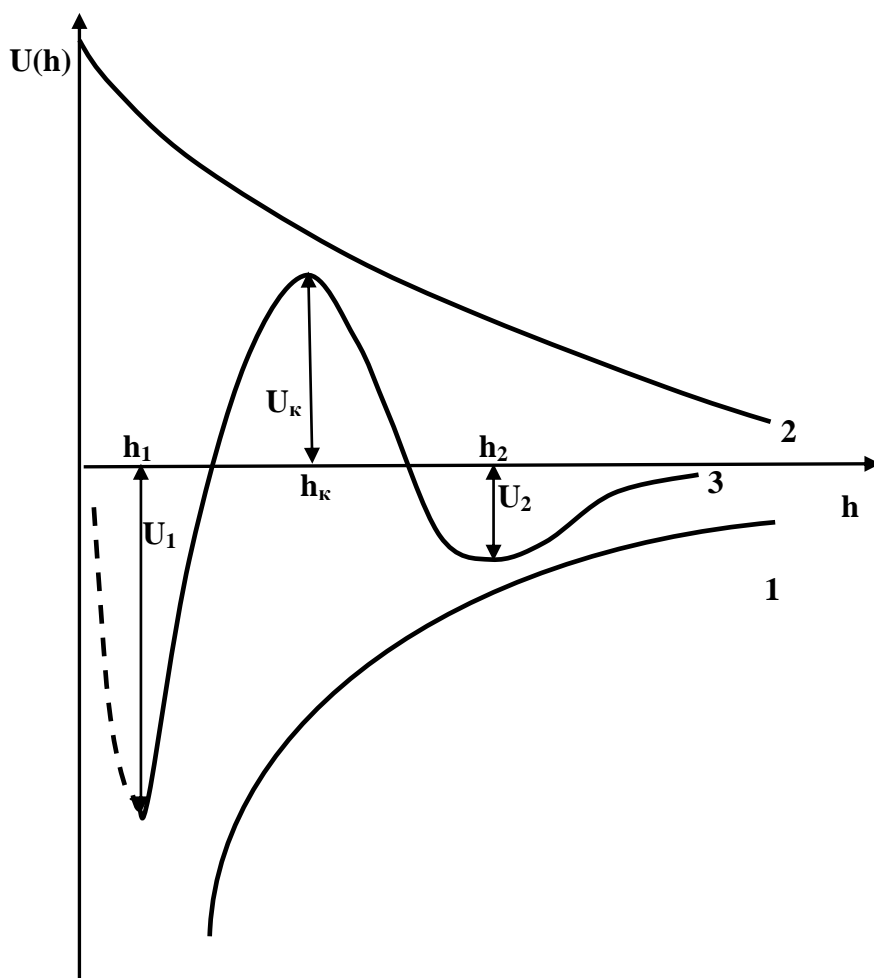


Рис. 29. Потенциальные кривые парного взаимодействия:
 1 – $U_{пр} = f(h)$; 2 – $U_{от} = f(h)$; 3 – $U = U_{пр} + U_{от} = f(h)$

Зависимости суммарной энергии взаимодействия от межчастичного расстояния называются *потенциальными кривыми парного взаимодействия* теории ДЛФО. Потенциальная кривая парного взаимодействия, рассчитанная с использованием уравнения (52), приведена на рис. 29.

Анализ уравнения (52).

Пусть $h \rightarrow \infty$, что соответствует области больших расстояний между частицами. Тогда слагаемые уравнения (52) и, следовательно, суммарная энергия парного взаимодействия стремятся к нулю. Однако степенные функции с ростом аргумента убывают значительно медленнее, чем экспоненциальные, и в дисперсных системах на больших расстояниях преобладают силы притяжения между частицами.

Пусть $h \rightarrow 0$, что соответствует условию коагуляции дисперсных систем. Тогда энергия притяжения стремится к $-\infty$, а энергия отталкивания – к конечной величине, определяемой предэкспоненциальным множителем. Поэтому в области малых расстояний в дисперсной системе преобладают силы притяжения.

В области средних расстояний в дисперсной системе преобладают силы отталкивания между частицами дисперсных фаз.

Как следует из рис. 29, на кривой парного взаимодействия (кривая 3) частиц в лиофобных коллоидах наблюдаются максимум (*потенциальный барьер*) U_k на средних расстояниях h_k , где преобладает отталкивание, и *два минимума* – *первичный* (ближний) U_1 и *вторичный* (дальний) U_2 на малых h_1 и больших h_2 расстояниях соответственно, где преобладают силы притяжения между частицами.

В теории ДЛФО возможность сближения частиц, определяющая агрегативную устойчивость системы, определяется высотой барьера U_k и глубиной дальнего минимума U_2 .

Рассмотрим возможные соотношения между значениями U_k и U_2 .

1. Если высота барьера велика ($U_k \gg kT$), а глубина дальнего минимума мала ($U_2 \ll kT$), то энергии броуновского движения частиц дисперсных фаз недостаточно для преодоления потенциального барьера, и коагуляция не происходит. Система является агрегативно устойчивой.

Оставаясь неустойчивой термодинамически, такая система устойчива кинетически. Кинетическая устойчивость может быть повышена также разбавле-

нием коллоидного раствора, т.е. уменьшением числа соударений частиц системы.

2. Если глубина дальнего минимума значительна ($U_2 \gg kT$), то независимо от высоты потенциального барьера U_k в дисперсной системе в результате т.н. *дальнего взаимодействия* возникают *коагуляционные структуры* (они будут рассмотрены в разделе 4 «Структурно-механические свойства дисперсных систем»), частицы дисперсных фаз в которых фиксируются через прослойки дисперсионной среды на расстояниях 100 – 1000 Å.

3. Если высота барьера и глубина дальнего минимума невелики ($U_k \ll kT$ и $U_2 \ll kT$), то частицы дисперсных фаз сближаются за счет энергии броуновского движения до расстояний 2 – 10 Å, соответствующих ближнему минимуму, что вызывает коагуляцию, протекающую необратимо. Такая система и кинетически, и термодинамически неустойчива.

Коагуляция в первичном минимуме приводит к образованию *конденсационно-кристаллизационных структур* (они будут рассмотрены в разделе 4 «Структурно-механические свойства дисперсных систем»), в которых частицы дисперсной фазы связаны химическими связями.

Из уравнения (52) следует, что понижение высоты барьера может быть достигнуто повышением концентрации электролита, уменьшением эффективной толщины диффузного слоя (например, под влиянием изменения температуры или диэлектрической проницаемости растворителя), а также снижением потенциала поверхности частицы в результате адсорбции ионов.

Различают два основных вида коагуляции: *концентрационную*, вызываемую добавкой в дисперсную систему индифферентных электролитов, и *адсорбционную (нейтрализационную)*, связанную с изменением структуры плотной части ДЭС.

Основным фактором *концентрационной коагуляции* является повышение ионной силы, что приводит к уменьшению эффективной толщины диффузного слоя и переходу части противоионов из диффузного слоя в адсорбционный слой при неизменяющемся потенциале поверхности φ_0 . В результате этого, со-

гласно уравнению (51), уменьшается энергия отталкивания, а энергия притяжения при этом не изменяется. Происходит снижение высоты потенциального барьера U_k и *наступает коагуляция при сближении частиц на расстояние, соответствующее удвоенной эффективной толщине диффузного слоя: $h_k = 2\lambda_{эф}$* . Снижение высоты барьера приводит к увеличению скорости коагуляции дисперсной системы.

Таким образом, если малые концентрации электролитов стабилизируют дисперсные системы термодинамически и кинетически, образуя на поверхности частиц двойной электрический слой, то повышенные концентрации электролитов снижают потенциальный барьер отталкивания (в пределе до нуля), вызывая тем самым агрегацию частиц при их столкновении.

Согласно теории ДЛФО, необходимым условием коагуляции является отсутствие барьера на кривой парного взаимодействия: $U_k = 0$. Концентрация вводимого в систему индифферентного электролита, при которой это условие достигается, является порогом коагуляции. При отсутствии потенциального барьера каждое столкновение частиц приводит к их слипанию, происходит *быстрая коагуляция*.

Исходя из этого положения, авторы теории установили зависимость порога коагуляции от заряда коагулирующего иона – *закон шестой степени Дерягина – Ландау: при прочих равных условиях порог коагуляции обратно пропорционален шестой степени заряда иона-коагулятора*.

$$C_k = \frac{\text{const}}{z^6}. \quad (53)$$

Из уравнения (53) следует, что коагулирующая способность иона прямо пропорциональна шестой степени его заряда:

$$\frac{1}{C_k^I} : \frac{1}{C_k^{II}} : \frac{1}{C_k^{III}} = 1^6 : 2^6 : 3^6 = 1 : 64 : 729. \quad (54)$$

Соотношения коагулирующих способностей одно-, двух- и трехзарядных ионов, определенные расчетным путем по теории ДЛФО и полученные экспериментально находятся в удовлетворительном соответствии друг другу.

Нейтрализационная коагуляция происходит при добавлении неиндифферентного электролита, содержащего в составе ионы, образующие с потенциалопределяющими ионами труднорастворимое соединение. Уменьшение концентрации потенциалобразующих ионов вызывает снижение величины потенциала поверхности ϕ_0 частицы, что приводит к уменьшению потенциала во всех точках ДЭС. В результате этого уменьшается энергия отталкивания (51), а энергия притяжения не изменяется. Происходит снижение высоты потенциального барьера U_k , и наступает коагуляция.

Температура также влияет на агрегативную устойчивость через изменение величин адсорбции потенциалобразующих ионов и эффективной толщины ДЭС.

С ростом температуры возрастает эффективная толщина диффузного слоя (46), что вызывает повышение энергии отталкивания (51), не влияя на величину энергии притяжения. В этом случае при нагревании агрегативная устойчивость дисперсной системы увеличивается.

Однако увеличение температуры может способствовать десорбции потенциалобразующих ионов с поверхности частиц, в результате чего понижается значение потенциала поверхности, что приводит к снижению потенциала во всех точках ДЭС. В этом случае уменьшение энергии отталкивания при неизменяющейся энергии притяжения вызывает снижение потенциального барьера, приводящее к возможной коагуляции системы.

Кроме того, при повышении температуры скорость и интенсивность броуновского движения возрастают. Это приводит к увеличению запаса кинетической энергии коллоидных частиц. Все большее их число переходит в разряд активных, способных преодолеть потенциальный барьер коагуляции. В результате агрегативная устойчивость золя уменьшается.

Таким образом, рост температуры может как повышать, так и снижать агрегативную устойчивость лиофобных коллоидов.

Контрольные вопросы

1. Что такое седиментация? В каких коллоидных системах она наблюдается?
2. Что является характеристикой седиментационной устойчивости коллоидной системы?
3. Дайте определение агрегативной устойчивости дисперсной системы.
4. Какие вещества являются стабилизаторами дисперсной системы? Приведите примеры.
5. Какой процесс называют изотермической перегонкой?
6. Дайте определения коагуляции и порога коагуляции.
7. Что такое скорость коагуляции?
8. Перечислите и поясните термодинамические факторы агрегативной устойчивости коллоидных систем.
9. Какие факторы относят к кинетическим?
10. В чем заключается диссоциативный механизм образования ДЭС?
11. В каком случае имеет место ассоциативный механизм образования ДЭС?
12. Возможно ли образование ДЭС при наличии двух сопряженных полярных фаз?
13. Каким образом рассматривается строение ДЭС в теориях Гельмгольца-Перрена и Гуи-Чепмэна?
14. Поясните структуру ДЭС согласно теории Штерна.
15. Какими уравнениями описывается распределение потенциала в плотной и диффузной частях ДЭС? Поясните физический смысл величин, входящих в уравнения.
16. Что такое эффективная толщина диффузной части ДЭС? От каких факторов она зависит?

17. Сформулируйте правила, которые необходимо учитывать при написании формулы мицеллы лиофобного золя.
18. Изобразите формулу мицеллы, укажите, из каких частей она состоит.
19. Поясните метод капиллярного зонда для определения знака заряда частиц зольей.
20. Что такое электрокинетический потенциал? От каких факторов он зависит?
21. Что такое электроосмос? За счет чего он возникает?
22. Поясните явление электрофореза. Каким образом при его наблюдении можно определить электрокинетический потенциал?
23. Какие электролиты носят названия индифферентных и неиндифферентных?
24. Поясните влияние индифферентных электролитов на распределение потенциала в ДЭС и электрокинетический потенциал.
25. Поясните причины адсорбционной перезарядки частиц гидрозольа за счет специфической адсорбции.
26. Каким образом влияют неиндифферентные электролиты на распределение потенциала в ДЭС и электрокинетический потенциал?
27. Сформулируйте основные закономерности электролитной коагуляции лиофобных коллоидов.
28. Какие силы действуют между коллоидными частицами согласно теории ДЛФО? Что является критерием устойчивости в данной теории?
29. Запишите уравнение, которым приближенно описывается зависимость энергии взаимодействующих частиц от расстояния между ними.
30. Изобразите потенциальные кривые парного взаимодействия и поясните наличие экстремальных точек на них.
31. Каким образом значения U_k и U_2 влияют на устойчивость дисперсных систем, а также на образование структур различного типа?
32. Каким образом теория ДЛФО объясняет явление электролитной коагуляции? Как порог коагуляции связан с зарядом иона-коагулятора?

Лабораторная работа

Экспериментальное исследование основных свойств лиофобных дисперсных систем

При выполнении лабораторной работы решаются следующие задачи.

- 1) получение гидрозоля;
- 2) исследование оптических свойств коллоидных растворов;
- 3) исследование влияния температуры на агрегативную устойчивость дисперсных систем;
- 4) теоретическое изучение явления диализа;
- 5) электрофоретическое определение ζ -потенциала;
- 6) исследование электролитной коагуляции лиофобных дисперсных систем и экспериментальная проверка правила Шульце-Гарди;
- 7) исследование явления химической перезарядки частицы гидрозоля.

Выполнение работы

1. Получение гидрозоля.

Приготовить золь, указанный преподавателем, методом химической конденсации по одной из методик, представленных в приложении I. Написать формулу мицеллы. Объяснить цвет и прозрачность (или мутность) приготовленного гидрозоля.

Определить знак заряда частиц золя методом капиллярного зонда.

Дисперсность обуславливает *оптическую неоднородность* (анизотропию) дисперсных систем и изменение интенсивности оптических явлений с ростом или уменьшением размеров частиц дисперсной фазы.

Если размер частиц значительно больше длины волны падающего света, то наблюдается в основном отражение света, проявляющееся в мутности коллоидного раствора. При размере частиц меньше длины волны падающего света, когда золь прозрачный, отраженные колебания распространяются по всем на-

правлениям, усиливая друг друга (вторичное светорассеяние). В условиях, когда луч света проходит через дисперсную систему, частицы которой имеют размеры меньше длины полуволны падающего света и удалены друг от друга на расстояния, значительно превосходящие длину волны, имеет место частичное рассеяние в виде волн, расходящихся во все стороны. В результате этого каждая частица является источником новых менее интенсивных волн, т.е. происходит как бы самосвечение каждой частицы. Данное явление получило название *опалесценции*. В коллоидных растворах («белых золях») она проявляется в виде матового свечения среды, чаще всего голубоватых оттенков, которое можно наблюдать при боковом освещении золя на темном фоне.

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 золь. Она максимальна при средних размерах частиц дисперсной фазы ($r \cong 0,1\lambda$) и уменьшается как при увеличении, так и при уменьшении размеров частиц.

2. Исследование оптических свойств коллоидных растворов.

В стаканчик налить небольшое количество золя, чтобы толщина слоя составила 1,5–2,0 см. Поставить стаканчик с золем на отверстие в диафрагме специального прибора, освещаемое снизу пучком света. В боковом направлении рассмотреть конус Тиндаля. Сравнить оптические свойства золя со свойствами окрашенного истинного раствора, например, CoSO_4 . Объяснить наблюдаемые отличия.

С опалесценцией связано специфичное для коллоидных систем явление – *конус Тиндаля (эффект Тиндаля)*. При пропускании узкого пучка света через золь и наблюдении в перпендикулярном лучу направлении в растворе видна светящаяся полоса, узкая со стороны входа света и более широкая на выходе,

т.е. имеющая форму расходящегося конуса. Если на пути луча света поставить сосуд с истинным раствором, световая «дорожка» в нем будет незаметна.

3. Исследование влияния температуры на агрегативную устойчивость дисперсных систем.

Стаканчик с небольшим количеством золя нагреть до кипения. Отметить изменения в системе, происходящие по мере нагревания. Сделать вывод о влиянии температуры на агрегативную устойчивость золя и объяснить его с точки зрения теории ДЛФО.

4. Теоретическое изучение явления диализа.

На основании формулы мицеллы золя (п. 1) определить в диализате ионы электролитов, содержащихся в коллоидном растворе. Записать уравнения соответствующих реакций. Электролиты для проведения качественных реакций на ионы, присутствующие в диализате, приведены в приложении II.

Полученные с помощью метода химической конденсации коллоидные растворы практически всегда содержат определенное количество низкомолекулярных соединений в виде примесей. В их роли могут выступать: избыток одного из исходных реагентов, образующийся в ходе реакции побочный продукт, добавляемый для повышения устойчивости системы стабилизатор и т.п.

Так, например, при получении золя хлорида серебра обменной реакцией между NaCl и AgNO_3 в качестве побочного продукта образуется электролит NaNO_3 , остается неизрасходованный избыток одного из исходных веществ.

Для очистки золь от примесей нежелательных низкомолекулярных соединений применяют диализ или ультрафильтрацию.

Диализ основан на способности молекул или ионов малых размеров проходить через полупроницаемые пленки или мембраны (например, целлофан), тогда как крупные частицы дисперсной фазы такой способностью не обладают.

Простейший диализатор представляет собой мешочек из полупроницаемого материала, в котором находится диализируемая жидкость. Мешочек погру-

жают в растворитель (например, в воду). За счет диффузии низкомолекулярные примеси постепенно переходят из золя через мембрану во внешний сосуд с растворителем. Постепенно концентрация диализирующего вещества в диализируемой жидкости и в растворителе становится одинаковой. Материал, прошедший через мембрану, называется *диализат*.

Следует отметить, что длительный диализ, кроме удаления примесей из раствора, может привести к коагуляции системы в результате удаления стабилизатора.

5. Электрофоретическое определение ζ -потенциала.

Сущность эксперимента сводится к определению скорости перемещения частиц в электрическом поле, которая определяется по скорости передвижения границы раздела золь – контактная жидкость. В качестве контактной жидкости используют или дисперсионную среду, или раствор электролита с той же электропроводностью.

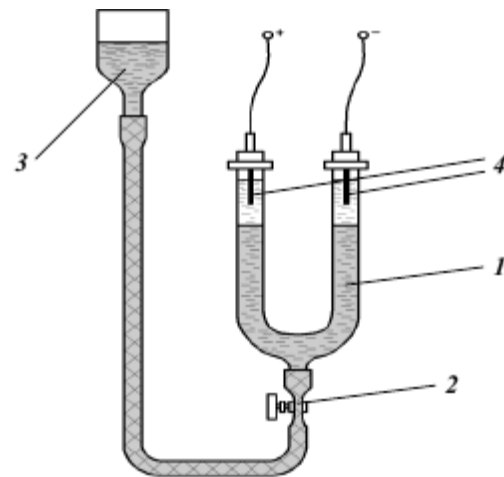


Рис. 30. Прибор Кёна для изучения электрофореза

Прибор для изучения электрофореза, называемый сосудом Кёна, представляет собой градуированную U-образную трубку 1, соединенную через зажим или шариковое уплотнение 2 с резервуаром 3, заполненным золем. В верхнюю часть трубки помещают электроды 4, которые подключаются к источнику постоянного тока.

В ходе эксперимента определяют, к какому электроду движутся частицы данного золя, среднее смещение границы a , м, в каждом из колен за пять минут и рассчитывают скорость электрофореза $U_{эф}$, м/с:

$$U_{эф} = \frac{a}{\tau}$$

где τ – время, за которое проводилось наблюдение движения границы, в данном случае $\tau = 300$ секунд.

По значениям напряжения на электродах E (120 В) и расстояния между электродами L , м, рассчитывают напряженность поля H , В/м:

$$H = \frac{E}{L}.$$

По величине скорости электрофореза и напряженности по уравнению Гельмгольца – Смолуховского рассчитывают значение ζ -потенциала:

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0 H} U_{эф},$$

где η – вязкость дисперсионной среды, которая для воды при температуре 25⁰С равна $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды ($\epsilon = 81$); ϵ_0 – электрическая постоянная вакуума ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

По рассчитанной величине ζ -потенциала делают вывод об агрегативной устойчивости исследуемого золя в соответствии с правилом Гарди, согласно которому коагуляция происходит при достижении его критического значения по абсолютной величине равного 30 мВ.

Необходимо отметить, что рассчитанные по уравнению Гельмгольца – Смолуховского значения ζ -потенциала оказываются заниженными. Это объясняется релаксационным эффектом и электрофоретическим торможением.

6. Исследование электролитной коагуляции лиофобных дисперсных систем и экспериментальная проверка правила Шульце – Гарди.

Для проверки правила Шульце – Гарди необходимо подобрать электролиты, удовлетворяющие следующим условиям:

1) для золь с отрицательно заряженными частицами берут электролиты с одно-, двух- и трехзарядными катионами, а для положительно заряженных частиц золь используют электролиты с одно-, двух- и трехзарядными анионами, сохраняя неизменным коион в каждом электролите;

2) все электролиты должны быть индифферентными по отношению к исследуемому золю.

Определение порога коагуляции проводят методом титрования гидрозоля электролитом, содержащим в составе ион-коагулятор. Для этого в две пробирки наливают по 5 мл исследуемого золя. Далее в одну пробирку из бюретки добавляют 0,1–0,2 мл раствора электролита известной концентрации, а в другую пробирку – такой же объем дистиллированной воды. После добавления каждой порции титранта содержимое пробирок встряхивают и сравнивают между собой. Появление любых изменений в титруемом золе в первой пробирке (возникновение опалесценции, изменение цвета и/или интенсивности окраски раствора) по сравнению со второй пробиркой свидетельствует о явной коагуляции. В этом случае титрование прекращают и записывают в лабораторный журнал объем электролита, при добавлении которого произошла коагуляция.

Рассчитывают пороги коагуляции C_{ki} для одно-, двух- и трехзарядных ионов выбранных электролитов по формуле:

$$C_k = \frac{C_{эл} V_{эл}}{V_{золя} + V_{эл}},$$

где $C_{эл}$ – концентрация, моль-экв/л; $V_{эл}$ – объем электролита, мл; $V_{золя}$ – объем титруемого гидрозоля, мл.

Определив пороги коагуляции для электролитов с разным зарядом коагулирующего иона, рассчитывают соотношение их коагулирующих способностей и делают вывод о применимости правила Шульце – Гарди.

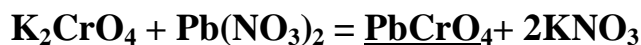
7. Исследование явления химической перезарядки частицы гидрозоля.

В стаканчик налить небольшой объем (10 мл) исходного золя и добавить к нему 2 мл электролита, взятого в недостатке при получении золя методом химической конденсации. Если при добавлении данного объема электролита в коллоидном растворе образуется осадок, то объем электролита нужно уменьшить. Определить знак заряда частиц золя методом капиллярного зонда. Объяснить произошедшие в системе изменения. Написать формулу мицеллы золя.

Приложение I. Методики приготовления гидрозолей

Гидрозоль хромата свинца

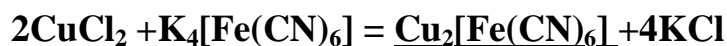
Золь получают по реакции двойного обмена:



Методика получения: 6 мл 0,1 н раствора K_2CrO_4 разбавляют до 100 мл дистиллированной водой и к полученному раствору при тщательном перемешивании медленно добавляют раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, который готовится сливанием 4 мл 0,1 н $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 96 мл H_2O . Получается опалесцирующий, желтовато-зеленоватой окраски золь.

Гидрозоль гексациано-(II) феррата меди

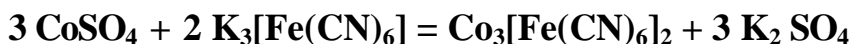
Золь получают по реакции двойного обмена:



Методика получения: 20 мл 0,1 н раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют до 160 мл дистиллированной водой, 4 мл 0,1 н раствора CuCl_2 разбавляют до 20 мл дистиллированной водой. Второй раствор при перемешивании медленно вливают в первый. Получится золь красно-оранжевого цвета.

Гидрозоль гексациано-(III) феррата кобальта

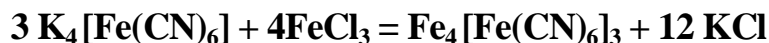
Золь получают по реакции двойного обмена:



Методика получения: 3 мл 0,1 н раствора CoSO_4 разбавляют до 20 мл дистиллированной водой. 20 мл 0,1 н раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют водой до 140 мл. Раствор CoSO_4 небольшими порциями при перемешивании вливают в раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Получается золь красно-коричневого цвета.

Гидрозоль гексациано-(II) феррата железа (III)

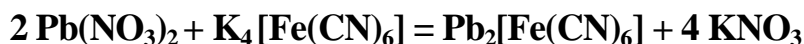
Золь получают по реакции двойного обмена:



Методика получения: 30 мл 0,1 н раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют до 70 мл дистиллированной водой и приливают к полученному раствору при перемешивании второй раствор, образованный сливанием 6 мл 0,1 н раствора FeCl_3 и 14 мл H_2O . Получается золь интенсивной синей окраски.

Гидрозоль гексациано-(II) феррата свинца

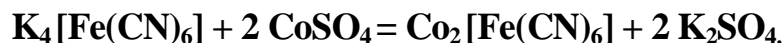
Золь получают по реакции двойного обмена:



Методика получения: 20 мл 0,1 н раствора $K_4 [Fe(CN)_6]$ разбавляют до 160 мл дистиллированной водой; 4 мл 0,1 н раствора $Pb(NO_3)_2$ разбавляют до 20 мл дистиллированной водой. Второй раствор при перемешивании медленно вливают в первый. Получается мутный гидрозоль белого цвета.

Гидрозоль гексациано-(II) феррата кобальта

Золь получают по реакции двойного обмена:



Методика получения: к 20 мл 0,1 н $K_4 [Fe(CN)_6]$ добавляют 120 мл дистиллированной воды; к 20 мл 0,1 н $CoSO_4$ приливают 17 мл H_2O . Второй раствор при перемешивании медленно вливают в первый. Получается мутный золь серо-зеленого цвета.

Гидрозоль двуокиси марганца

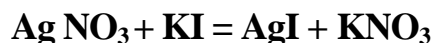
Золь получают восстановлением перманганата калия тиосульфатом натрия по реакции:



Методика получения: к 100 мл 0,15 % раствора $KMnO_4$ медленно при постоянном перемешивании добавляют 30 мл 0,01 н раствора $Na_2S_2O_3$. Получается золь темно-вишневого цвета.

Гидрозоль иодида серебра

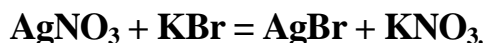
Золь получают по реакции двойного обмена:



Методика получения: 3 мл 0,1 н раствора KI разбавляют до 100 мл дистиллированной водой, затем при тщательном перемешивании добавляют 2 мл 0,1 н раствора $AgNO_3$. Получится мутный гидрозоль желтовато-зеленоватого цвета.

Гидрозоль бромида серебра

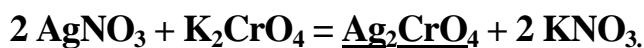
Золь получают по реакции двойного обмена:



Методика получения: 3 мл 0,1 н раствора KBr разбавляют до 100 мл дистиллированной водой. К приготовленному раствору при перемешивании медленно добавляют 2 мл 0,1 н раствора $AgNO_3$. Получается бледно-желтый мутноватый золь.

Гидрозоль хромата серебра

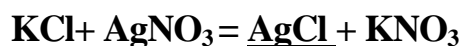
Золь получают по реакции двойного обмена:



Методика получения: 3 мл 0,1 н раствора K_2CrO_4 разбавляют до 100 мл дистиллированной водой, затем при тщательном перемешивании по каплям добавляют 1 мл 0,1 н раствора $AgNO_3$. Получается мутный золь кирпично-красного цвета.

Гидрозоль хлорида серебра

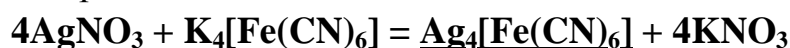
Золь получают по реакции двойного обмена:



Методика получения: к 100 мл дистиллированной воды добавляют 2 мл 0,1 н раствора KCl и тщательно перемешивают, затем медленно при постоянном перемешивании добавляют 1 мл 0,1 н раствора $AgNO_3$. Получается золь молочно-белого цвета.

Гидрозоль гексациано-(II) феррата серебра

Золь получают по реакции двойного обмена:



Методика получения: 2 мл 20 % раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ разбавляют водой до 20 мл. К этому раствору добавляют каплями при перемешивании 1 мл 0,1 н раствора $AgNO_3$. Образуется опалесцирующий, зеленоватой окраски золь.

Приложение II. Электролиты для качественных реакций

Золь	Обнаруживаемый ион	Добавляемый электролит	Изменения в системе
Гексацианоферрата-(II) железа (III)	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$FeCl_3$	Посинение раствора
Гексацианоферрата-(II) меди			
Гексацианоферрата-(II) цинка			
Гексацианоферрата-(II) кобальта			
Хромата свинца	CrO_4^{2-}	$AgNO_3$	Выпадение осадка желтого цвета
Гидроксида железа (III)	Cl^-	$AgNO_3$	Выпадение осадка белого цвета
Оксида марганца (IV)	MnO_4^-	-	Ион MnO_4^- вызывает окрашивание диализата в розовый цвет

4. Структурно-механические свойства дисперсных систем

4.1. Тип и свойства структур, образующихся в коллоидных системах

В процессе коагуляции в результате взаимодействия коллоидных частиц происходит *структурообразование*, т.е. образование пространственной структурной сетки из частиц дисперсной фазы.

Структурообразование – результат потери системой агрегативной устойчивости. Системы, образующиеся в результате коагуляции коллоидных растворов, являются *структурированными*.

Под *структурой* материальных тел обычно понимают *пространственное взаимное расположение составных частей тела*: атомов или молекул для гомогенных, фаз – для гетерогенных систем. Характер структур определяет их механические свойства – вязкость, упругость, пластичность и прочность, которые называются *структурно-механическими*. Структурно-механические факторы во многом определяют скорость коагуляции и устойчивость лиофобных дисперсных систем.

Вязкость (или *динамическая вязкость η*) – *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*: $T = 1/\eta$.

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

Тип и свойства структур, образующихся в коллоидных системах, зависят от характера сил взаимодействия между частицами.

Согласно классификации Ребиндера, различают два типа структур: *коагуляционные* и *конденсационно-кристаллизационные*.

В основу этой классификации положена потенциальная кривая взаимодействия частиц в теории ДЛФО (см. рис. 27, раздел 3.11).

Коагуляционные структуры типичны для свободнодисперсных систем и являются обратимыми. Они образуются за счет сил Ван-дер-Ваальса на расстояниях, отвечающих вторичному минимуму на потенциальной кривой парного взаимодействия. Образованию коагуляционных структур благоприятствует энергетическая неоднородность поверхности частиц дисперсной фазы – наличие лиофобных участков, на которых возникают точечные контакты или первичные звенья структуры. Анизометрия частиц также способствует структурообразованию, так как на концах вытянутых частиц из-за большой кривизны поверхности двойные электрические и сольватные слои менее развиты. 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 являются нестационарными и легко разрушаются под воздействием внешних факторов, перестраиваясь в конденсационно-кристаллизационные структуры, что выражается в упрочнении структуры, ее сжатии и высвобождении части жидкости из структурной сетки дисперсной системы.

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). Чем быстрее восстанавливается структура после снятия нагрузки, тем сильнее выражены тиксотропные свойства системы. К тиксотропным системам относятся смазки, вязкие печатные чернила, краски, цитоплазма клеток.

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

Реопексные жидкости, такие как некоторые смазочные материалы, густеют и даже твердеют, когда их перемешивают. Примерами реопексных жидкостей являются гипсовые пасты и принтерные чернила.

Золи с палочкообразной или пластинчатой формой частиц быстрее образуют структуру, если их синтез осуществлять при интенсивном перемешивании. Фрейндлих делал подобный опыт с золом оксида ванадия W_2O_5 , имеющим частицы палочкообразной формы. Без перемешивания золь образовывал структуру в течение 60 минут, при перемешивании — 15 секунд.

Синерезис – постепенное упрочнение структуры, сопровождающееся ее сжатием и высвобождением части жидкости из структурной сетки (наблюдается, например, при черствлении хлеба, в мармеладно-джемовой технологии, при производстве творога).

Конденсационно-кристаллизационные структуры типичны для связно-дисперсных систем. Их образование происходит в результате коагуляции в первичном минимуме на потенциальной кривой парного взаимодействия и обусловлено химическим взаимодействием. Подобные структуры являются жесткими и объемными, их свойства соответствуют свойствам исходных частиц, они обладают высокой прочностью и упругостью при невыраженной пластичности. Для них характерно разрушение без обратимого восстановления, так как частицы не могут перемещаться 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. Такой переход от одних структур к другим часто наблюдается в процессах, сопровождающихся увеличением концентрации системы, например, при высушивании суспензий или спекании материалов с коагуляционной структурой.

Переход к конденсационным структурам обычно сопровождается уменьшением пластических свойств и ростом прочности. Большинство реальных твердых тел неорганической природы имеют кристаллизационно-конденсационные структуры.

Превращение зольей в гели (золь-гель синтез) – основа новейших нанотехнологий получения световодов, керамических ультрафильтрационных мембран, оптических и антикоррозионных покрытий, фотоматериалов, высокодисперсных абразивов и других материалов с уникальными свойствами и регулируемой структурой.

4.2. Основные понятия и законы реологии

4.2.1. Виды деформации

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

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.

Деформации бывают **упругие и остаточные**.

При **упругой** деформации структура тела полностью восстанавливается после снятия нагрузки. Среди упругих деформаций различают **объемные**: растяжение, сжатие тела, они вызываются **нормальным напряжением сдвига**. При одномерном удлинении отношение приращения длины к первоначальной величине называется **абсолютным удлинением**.

Остаточная деформация необратима, изменения в системе остаются и после снятия нагрузки. Остаточная деформация, при которой не происходит разрушения тела, называется **пластической**.

Течение – вид деформации, величина которой непрерывно увеличивается при постоянной нагрузке.

Наиболее важным типом деформации в теории реологии является *деформация сдвига* γ , определяемая тангенсом угла, возникающего при смещении граней элемента системы при действии на него касательной силы, создающей численно равное ей напряжение сдвига P :

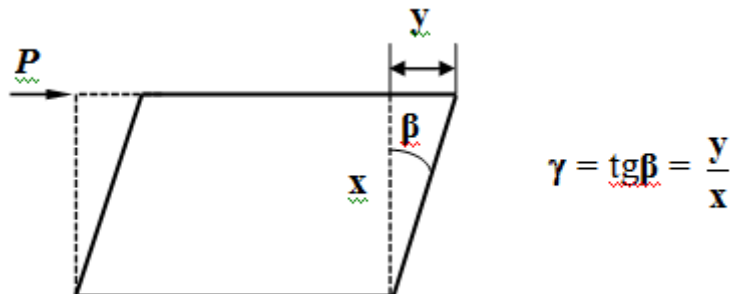


Рис. 31. Схематичное изображение деформации сдвига

Изменение деформации в единицу времени dy/dt называется *скоростью деформации*.

Графические зависимости $dy/dt = f(P)$ или $\gamma = f(P)$ называются *реологическими кривыми* (или *кривыми течения*).

Взаимосвязь деформации, напряжения сдвига и их изменений во времени выражают *основные законы реологии*.

Первая аксиома реологии: при всестороннем равномерном (изотропном) сжатии все материальные системы ведут себя как идеальные упругие тела.

Изотропное сжатие не позволяет выявить различия в структуре тел.

Вторая аксиома реологии: любая материальная система обладает всеми реологическими свойствами (вязкость, упругость, пластичность, прочность), которые проявляются при деформации сдвига.

4.2.2. Реологические модели материальных тел

Механические свойства систем представляют в виде *реологических моделей*, связывающих напряжение сдвига с деформацией:

- *идеально упругое тело Гука;*
- *идеально вязкое тело Ньютона;*
- *идеально пластическое тело Сен-Венана-Кулона.*

Идеально упругое тело Гука представляют в виде спиральной пружины. После снятия нагрузки такая система мгновенно переходит в первоначальное состояние, т.е. тело приобретает исходную форму. В соответствии с законом Гука деформация γ в упругом теле пропорциональна напряжению сдвига P :

$$P = E \gamma, \quad (55)$$

где E – модуль Юнга (или модуль сдвига), количественно отражающий упругие свойства материала. Значение E определяется как котангенс угла наклона зависимости $P = f(\gamma)$ к оси напряжения (рис. 32).

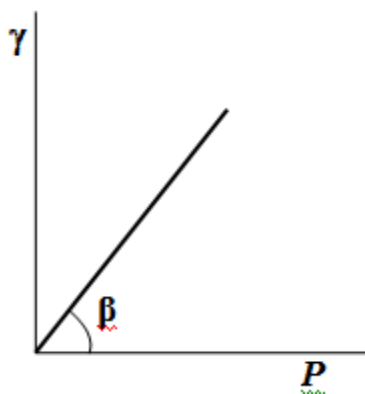


Рис. 32. Реологическая кривая идеально упругого тела

Идеально вязкое тело Ньютона изображают в виде поршня с отверстиями, помещенного в цилиндр с жидкостью. Идеально вязкая жидкость течет в соответствии с законом Ньютона: при ламинарном течении жидкости напряжение сдвига пропорционально скорости деформации:

$$P = \eta \frac{d\gamma}{d\tau}. \quad (56)$$

Значение η определяется как котангенс угла наклона β зависимости $\frac{d\gamma}{d\tau} = f(P)$ (рис. 33).

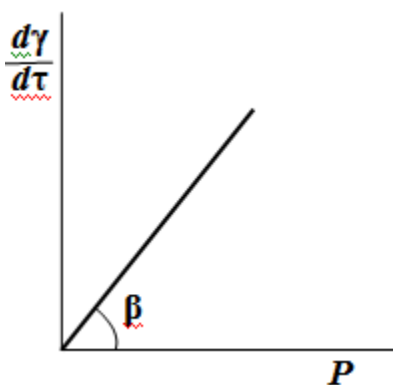


Рис. 33. Реологическая кривая идеально вязкого тела

Из уравнения (56) следует, что вязкость идеально вязкого тела не зависит от напряжения сдвига и является инвариантной характеристикой системы, т.е. не зависит от способа ее определения. Деформации идеально вязких тел при постоянном напряжении сдвига линейно зависят от времени воздействия. При ламинарном течении на вязкость идеально вязкого тела влияет лишь температура.

Идеально пластическое тело Сен – Венана – Кулона представляется как находящееся на плоскости твердое тело, при движении которого трение постоянно и не зависит от силы, перпендикулярной поверхности. В основу модели положен закон сухого трения: деформация в теле отсутствует, если напря-

жение сдвига меньше некоторой величины P_T , т.е. при $P < P_T$ значения $\gamma = 0$ и $d\gamma/d\tau = 0$; при $P = P_T$ $\gamma > 0$, $d\gamma/d\tau > 0$. Величина P_T – предел текучести характеризует усилие, необходимое для разрушения структуры тела. К идеально пластическому телу не может быть приложено напряжение, превышающее предел текучести. Если напряжение достигнет значения P_T , то развиваемая в теле деформация не имеет предела, течение происходит с любой скоростью и структура полностью разрушается (рис. 34).

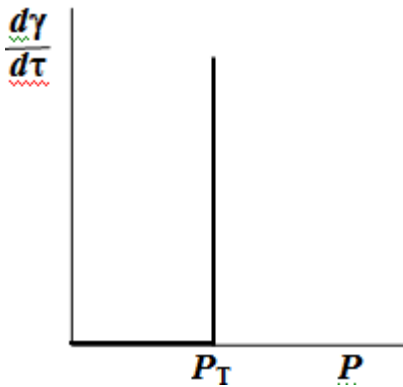


Рис. 34. Реологическая кривая идеально пластического тела

Энергия, затраченная на деформацию идеально упругого тела, возвращается после снятия нагрузки, а при деформации идеально вязкого и идеально пластического тела – рассеивается и превращается в тепло. Поэтому тело Гука принадлежит к консервативным, а тела Ньютона и Сен – Венана – Кулона – к диссипативным системам.

Моделирование реологических свойств реальных систем производят методом сочетания различных идеальных моделей – упруговязкое тело Максвелла, вязкопластическое тело Бингама.

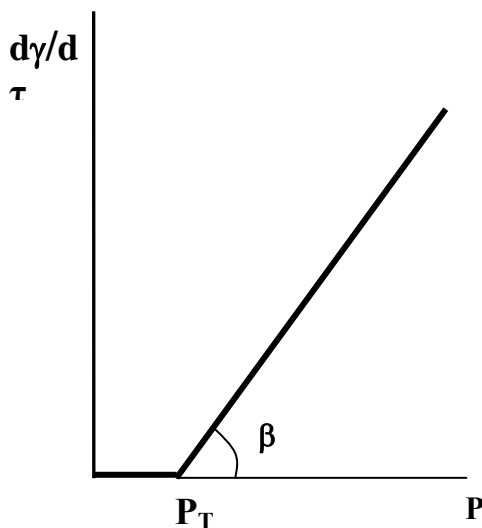


Рис. 35. Реологическая кривая вязкопластического тела

В модели Бингама при малых напряжениях развиваются только упругие деформации, и при $P < P_T$ величина $d\gamma/d\tau = 0$. При достижении $P > P_T$ имеет место пластическая деформация, растущая до бесконечности, и вязкопластическое тело начинает течь.

Для вязкопластического тела Бингама справедливо уравнение:

$$P = P_T + \eta^* d\gamma/d\tau, \quad (57)$$

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

Значение η^* определяется как котангенс угла наклона зависимости $d\gamma/dt = f(P)$ к оси напряжения (рис. 35).

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

При отсутствии структурной сетки значение $P_T = 0$ и уравнение Бингама переходит в уравнение Ньютона, а пластическая вязкость – в истинную вязкость ньютоновской системы.

Примером систем, хорошо подчиняющихся уравнению Бингама, могут служить пасты из глины и консистентные смазки.

Таким образом, *жидкообразные тела* текут под воздействием любого внешнего напряжения – необходимое для разрушения структуры напряжение отсутствует, т.е. предел текучести $P_T = 0$.

Для разрушения структуры *твердообразных тел* и их течения необходимо приложить напряжение, превышающее предел текучести, т.е. $P_T > 0$. Для типичных твердообразных тел характерен значительный предел текучести. Чем прочнее структура тела, тем выше предел текучести.

4.3. Вязкость дисперсных систем

4.3.1. Вязкость разбавленных дисперсных систем. Уравнение Эйнштейна. Способы выражения вязкости

Разбавленные агрегативно-устойчивые дисперсные системы не образуют пространственной сетки из частиц дисперсной фазы (структуры), и поэтому их реологические свойства близки или подобны свойствам дисперсионной среды.

Основы теории вязкости разбавленных лиозолей были заложены А. Эйнштейном. Он исходил из гидродинамических уравнений для систем макроскопических твердых сферических частиц, которые при сдвиге приобретают до-

полнительное вращательное движение. Возникающее при этом рассеяние энергии является причиной возрастания вязкости.

Зависимость вязкости этих систем от концентрации дисперсной фазы является линейной и описывается *уравнением Эйнштейна*:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi), \quad (58)$$

где η_0 – вязкость дисперсионной среды; φ – объемная доля дисперсной фазы; α – коэффициент формы частиц.

Согласно уравнению Эйнштейна (58) вязкость η линейно связана с объемной долей дисперсной фазы φ и не зависит от дисперсности.

Уравнение Эйнштейна (58) предполагает, что система несжимаема, находится в режиме ламинарного течения, скольжение между частицами и жидкостью минимально, отсутствует взаимодействие между частицами. Оно соблюдается для дисперсных систем, течение которых подчиняется закону Ньютона – *ньютоновских жидкостей*, их вязкость не зависит от напряжения сдвига.

К ньютоновским жидкостям относятся разбавленные коллоидные системы с симметричной формой частиц – суспензии, эмульсии, золи.

Коэффициент формы α для сферических частиц равен 2,5. Коэффициент формы α для несферических частиц, как правило, больше 2,5, т.к. объем вращения частицы несферической формы превышает собственный объем частицы. Для такой частицы больше сопротивление ее движению, что должно увеличивать вязкость системы в большей степени, чем это следует из уравнения Эйнштейна. При значительных отклонениях формы частиц от сферической система может превратиться в *неньютоновскую жидкость*, вязкость которой зависит от напряжения сдвига. Например, частицы в виде вытянутых палочек ориентируются в потоке, поэтому вязкость системы уменьшается с увеличением скорости течения.

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

$$\eta_{\text{отн}} = \eta/\eta_0 = 1 + \alpha\varphi; \quad (59)$$

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha\varphi. \quad (60)$$

По зависимостям $\eta = f(\varphi)$ и $\eta_{уд} = f(\varphi)$ (рис. 36) определяют значение коэффициента α , делают вывод о форме частиц и о применимости уравнения Эйнштейна к данной системе.

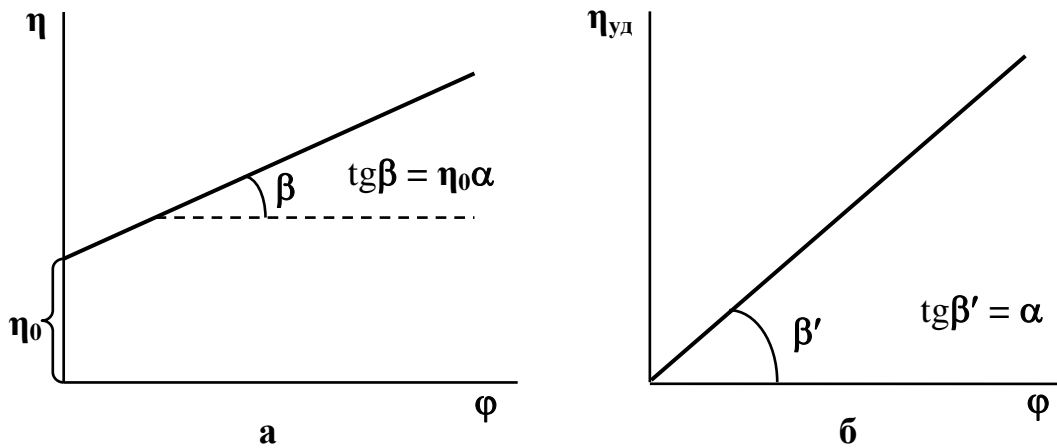


Рис. 36. Зависимость динамической (а) и удельной (б) вязкости от объемной доли дисперсной фазы для систем, подчиняющихся уравнению Эйнштейна

Данное уравнение не учитывает адсорбционные, сольватные и двойные электрические поверхностные слои у частиц дисперсной фазы, наличие которых может привести к увеличению вязкости.

Так, например, наличие ДЭС вызывает так называемый *электровязкостный эффект*, согласно которому вязкость дисперсной системы оказывается зависимой от величины электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) в соответствии с уравнением Смолуховского:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha\varphi \left[1 + \frac{1}{\chi\eta_0 r^2} \left(\frac{\varepsilon}{2\pi} \xi \right)^2 \right], \quad (61)$$

где χ – удельная электропроводность; ε – диэлектрическая проницаемость среды; r – радиус частицы.

Поэтому вязкость систем с заряженными частицами дисперсной фазы выше вязкости систем с незаряженными частицами. Экспериментальное обнару-

жение электровязкостного эффекта возможно при введении в систему индифферентных электролитов, вызывающих сжатие диффузного слоя, снижение электрокинетического потенциала и, следовательно, уменьшение вязкости коллоидного раствора.

4.3.2. Вязкость концентрированных дисперсных систем. Уравнения Оствальда – Вейля

С увеличением концентрации дисперсной фазы возрастает взаимодействие между частицами, и обнаруживаются все более сильные отклонения от уравнения Эйнштейна (58). Вязкость концентрированных систем растет с концентрацией почти по экспоненте. Одновременно наблюдается зависимость вязкости от напряжения сдвига (нагрузки), и закон Ньютона перестает выполняться. Эти отклонения обычно обусловлены взаимодействием частиц и образованием структуры, в которой частицы определенным образом ориентированы относительно друг друга. Такие системы называют *неньютоновскими жидкостями*.

Наиболее общим уравнением, описывающим течение неньютоновских жидкостей, является эмпирическое *уравнение Оствальда – Вейля*:

$$P = k (dy/d\tau)^n, \quad (62)$$

где **k** и **n** – постоянные, характеризующие данную жидкообразную систему.

Если **n** = 1, жидкость является ньютоновской и константа **k** совпадает с ньютоновской вязкостью. Таким образом, отклонение **n** от единицы характеризует степень отклонения свойств неньютоновских жидкостей от свойств ньютоновских жидкостей. При **n** < 1 ньютоновская вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига и напряжения, такие жидкости называют *псевдопластическими*. При **n** > 1 ньютоновская вязкость растет с увеличением скорости сдвига и напряжения, эти жидкости называют *дилатантными*.

К псевдопластическим жидкообразным системам можно отнести разбавленные суспензии с асимметричной формой частиц, растворы полимеров. Дело в том, что длинные макромолекулы и асимметричные частицы оказывают различное сопротивление потоку в зависимости от их ориентации в потоке. С воз-

растанием напряжения сдвига и скорости течения жидкости частицы постепенно ориентируются своими большими осями вдоль направления потока. Их хаотическое движение меняется на упорядоченное, что и ведет к уменьшению вязкости.

Если частицы дисперсной фазы анизометричны (эллипсоиды, палочки, пластинки) или способны к деформациям (капельки, макромолекулы), то при течении дисперсионной среды могут проявляться в зависимости от природы и размеров частиц различные тенденции.

Сдвиговые напряжения, наряду с приданием частицам вращения стремятся деформировать частицы и определенным образом ориентировать в потоке. Степень ориентации частиц существенно зависит от скорости деформации, т.е. при малых скоростях течения частицы могут быть полностью разориентированы в потоке, а при высоких – ориентированы. Это приводит к изменению вязкости в зависимости от напряжения сдвига. Таким образом, с увеличением напряжения сдвига в псевдопластических системах хаотическое движение частиц упорядочивается и вязкость уменьшается.

Псевдопластичность может быть продемонстрирована на примере такого вещества, как кетчуп. Если пластиковую бутылку с кетчупом сжать, то у содержимого бутылки изменяется вязкость, и вещество, бывшее до того густым как мёд, начинает вытекать почти как вода. Это свойство позволяет кетчупу, с одной стороны, легко вытекать из тары, а с другой стороны, сохранять свою форму на тарелке и придаётся ему специально при помощи химической технологии (например, природных загустителей: гуаровая камедь, агар-агар, модифицированный крахмал).

Псевдопластичность не следует путать с тиксотропией. У псевдопластичных жидкостей вязкость уменьшается при увеличении напряжения сдвига, в то время как у тиксотропных жидкостей вязкость уменьшается с течением времени при постоянном напряжении сдвига.

В химической технологии дилатантные жидкости встречаются редко. Примером такой жидкости может быть густая водная суспензия кукурузного

крахмала, которая ведёт себя парадоксальным образом, когда по её поверхности наносится удар или в неё что-либо бросают.

Рост взаимодействия между частицами приводит к упрочнению пространственной структуры в дисперсных системах. Жидкообразное тело переходит в твердообразное.

Реальные пластические тела могут отличаться по реологическим свойствам от идеальных бингамовских тел. Общим для них является следующее эмпирическое соотношение:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_T + \mathbf{k} \left(\frac{d\mathbf{y}}{d\mathbf{t}} \right)^n, \quad (63)$$

В соответствии с уравнением (63) при $n = 1$ система представляет собой бингамовское тело, при $n > 1$ отвечает *пластическому дилатантному телу* и при $n < 1$ – *псевдопластическому твердообразному телу*.

Песок, полностью промоченный водой, ведёт себя как дилатантный материал. По этой причине во время прогулок по пляжу после дождя можно наблюдать сухой песок в тех местах, куда наступала нога. Под смоченным слоем песка имеется область сухого песка вследствие того, что капли дождя, ударяясь об уже влажный песок, не могут проникнуть вглубь из-за дилатантных свойств мокрого песка. По тем же причинам следы быстро бегущего человека на мокром песке намного слабее, чем на сухом, при этом проявление эффекта сильно зависит от веса бегущего.

Изменение вязкости в системе с псевдопластическим течением невелико. Более резко вязкость изменяется в связнодисперсных системах с коагуляционной структурой. В этом случае можно рассматривать целый спектр состояний между разрушенной и неразрушенной структурами. В зависимости от приложенного напряжения сдвига реологические свойства таких систем могут меняться от свойств, присущих твердообразным системам, до свойств, характерных для ньютоновских жидкостей.

Это разнообразие в реологическом поведении реальной дисперсной системы с коагуляционной структурой описывается по П. Ребиндеру *полной реологической кривой* (рис. 37).

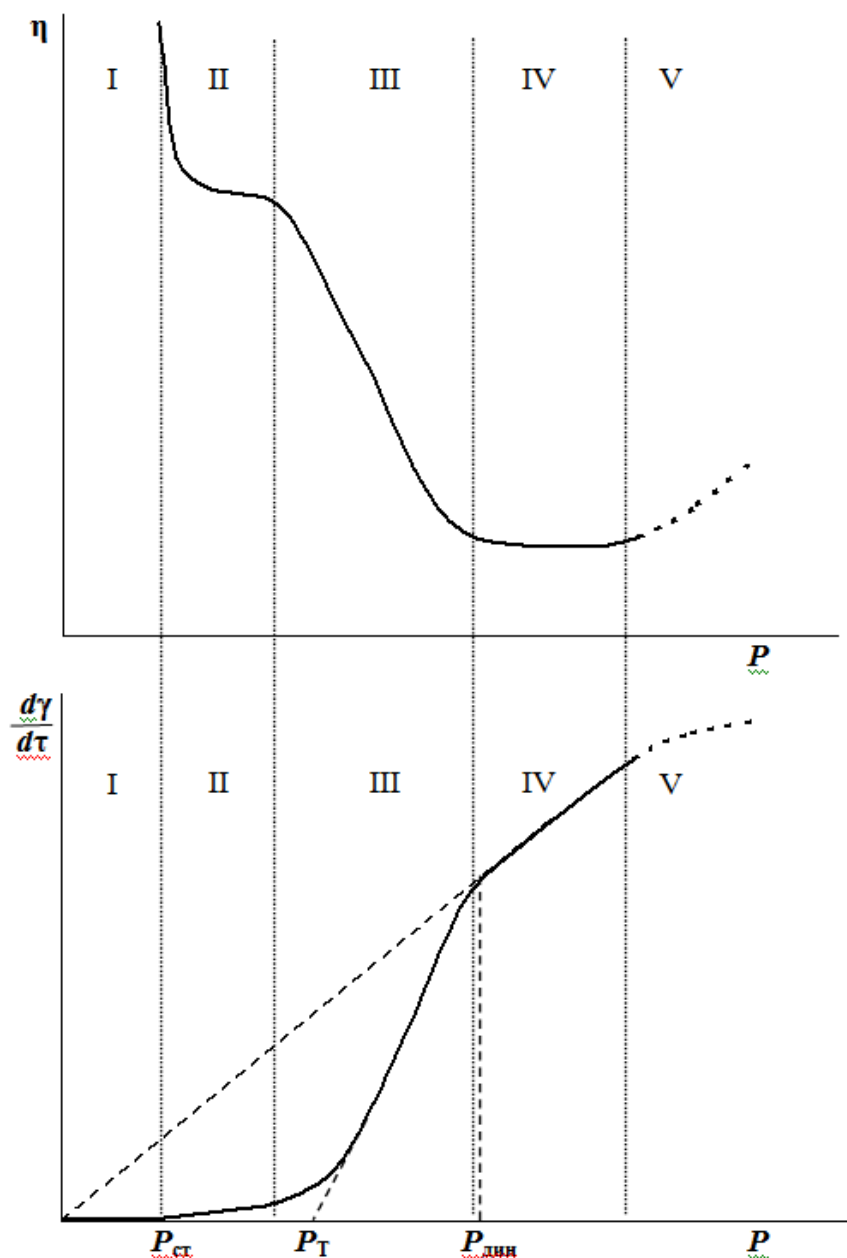


Рис. 37. Полная реологическая кривая системы с коагуляционной структурой

При малых нагрузках (участок I) контакты между частицами практически не нарушаются – система обладает очень высокой вязкостью и ведет себя как твердообразная. Под действием броуновского движения структурные элементы в системе разрушаются и снова восстанавливаются. С увеличением напряжения сдвига вероятность разрушения структуры возрастает. При нагрузке, равной *статическому предельному напряжению сдвига* $P_{ст}$, структура раскалывается на отдельные участки и наблюдается деформация сдвига. После снятия нагруз-

ки до разрушения структура восстанавливается (тиксотропия) в системах со свободной упаковкой. При плотной упаковке этого не происходит.

Участок II реологической кривой отвечает состоянию, когда течение происходит фактически при неразрушенной структуре, т.е. она успевает обратимо восстановиться. Однако процесс разрушения и восстановления контактов имеет направленность, и происходит медленное вязкопластическое течение – *ползучесть*. В этом случае наблюдаются небольшие деформации, а вязкость в системе практически не изменяется и имеет высокие значения.

Замечено, что оконные стёкла древних замков и монастырей имеют утолщение в нижней части. Это можно объяснить ползучестью за многовековое их стояние в рамах. Если вплавить пробку в гудрон и оставить стоять, то через несколько лет она «выплывет» на поверхность. Это также пример течения без видимого разрушения структуры, т.е. ползучести.

При увеличении напряжения структура разрушается и восстанавливаться не успевает. Суммарная вязкость системы при этом уменьшается (участок III), что отражается резким подъемом кривой на зависимости $d\gamma/d\tau = f(P)$ и увеличением угла ее наклона. Экстраполяция этой части кривой на ось напряжений позволяет получить значение предельного напряжения сдвига P_T (предела текучести в уравнении Бингама), соответствующего началу интенсивного разрушения системы.

С увеличением прочности структуры увеличивается P_T , а область текучести сужается. Такие системы обладают свойством формуемости, которое используется в керамических производствах.

Наконец, при достижении *динамического предельного напряжения сдвига* ($P_{дин}$) остатки структуры полностью распадаются до отдельных коллоидных частиц или макромолекул. Начиная с этого момента, система проявляет свойства неструктурированной ньютоновской жидкости (участок IV).

При последующем увеличении напряжения сдвига наблюдается отклонение от закона Ньютона и увеличение вязкости, что связано с возникновением турбулентности потока жидкости (участок V).

4.4. Вязкость растворов полимеров

Растворы полимеров обладают более высокой вязкостью по сравнению с низкомолекулярными жидкостями. Это связано, с одной стороны, с большими затратами энергии на преодоление сил взаимодействия полимер – полимер и полимер – растворитель при течении. С другой стороны, макромолекула, будучи помещенной в ламинарный поток растворителя, оказывается разными своими частями в слоях, движущихся с разными скоростями. В результате этого молекула испытывает действие момента сил, который заставляет ее вращаться в потоке, что требует дополнительной затраты энергии.

Экспериментально наблюдаемые концентрационные зависимости удельной вязкости растворов полимеров показывают, что их вязкость, как правило, не подчиняется уравнению Эйнштейна (58). С повышением концентрации растворов $\eta_{уд}$ растет по кривой, обращенной выпуклостью к оси концентраций. Значения α для растворов ВМС оказываются значительно больше, чем 2,5 (100÷300).

Аномалия вязкости растворов полимеров обуславливается особенностями макромолекул, а также образованием структур в растворе при увеличении концентрации полимера. Обычно гибкие линейные макромолекулы в растворе представляют собой рыхлые клубки, в которых 2-5 % объема занято самим полимером, а 95 – 98 % – растворителем. Тем не менее, такие рыхлые клубки являются непроницаемыми для растворителя при течении раствора, т.е. они перемещаются в потоке, вращаясь вместе с включенным в них растворителем. Наличие связанного растворителя приводит к увеличению размеров полимерных клубков-частиц и существенно влияет на вязкость системы. Вязкость растворов полимеров не подчиняется уравнению Эйнштейна (58).

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

$$\eta_{прив} = \eta_{уд}/c = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} . \quad (64)$$

Для растворов полимеров, имеющих палочкообразные макромолекулы с короткими и жесткими цепями, справедливо *уравнение Штаудингера*, согласно которому *приведенная вязкость* $\eta_{\text{прив}}$ *не зависит от концентрации ВМС и пропорциональна его молекулярной массе* M :

$$\eta_{\text{прив}} = KM. \quad (65)$$

Уравнение Штаудингера можно использовать для разбавленных растворов полимеров, макромолекулы которых линейны, не взаимодействуют друг с другом и имеют небольшую молярную массу (меньше 80000).

Для гибких макромолекул, которые способны сворачиваться в клубок, включающий большое количество растворителя, зависимость $\eta_{\text{прив}} = f(c)$ оказывается нелинейной. С увеличением концентрации ВМС вязкость раствора возрастает по кривой, обращенной выпуклостью к оси концентраций.

Для реологического описания поведения таких систем при небольших концентрациях, когда взаимодействие между полимерными клубками не проявляется, предложена *формула Хаггинса*:

$$\eta_{\text{прив}} = [\eta] + K' [\eta]^2 c. \quad (66)$$

Соотношение (66) является уравнением прямой, тангенс угла наклона которой определяется значением вискозиметрической константы Хаггинса K' .

Вискозиметрическая константа Хаггинса K' характеризует интенсивность взаимодействия макромолекул с растворителем, ее теоретическое значение 0,5. В «хороших» растворителях $K' = 0,2 \div 0,3$, в «плохих» – $K' > 0,5$. Чем больше компоненты раствора различаются по природе, тем больше коэффициент K' . Увеличение константы Хаггинса при ухудшении «качества» растворителя обуславливается возрастанием числа случайных контактов макромолекул.

Величина $[\eta]$ называется *характеристической вязкостью* и определяет гидродинамическое сопротивление макромолекул потоку жидкости в предельно разбавленных растворах, когда полимерные молекулы находятся на больших расстояниях друг от друга и практически не взаимодействуют. Характеристическая вязкость учитывает прирост вязкости раствора, связанный с наличием макрочастиц и их вращением.

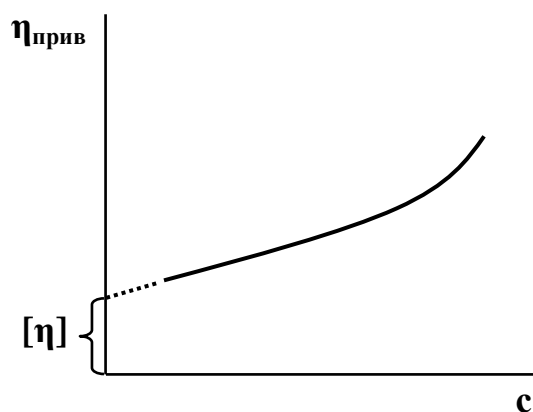


Рис. 38. Зависимость приведенной вязкости от концентрации

Значение характеристической вязкости находят путем экстраполяции величины приведенной вязкости к нулевой концентрации раствора (рис. 38).

Уравнение Хаггинса применимо для растворов макромолекул, принимающих форму плотных, «непротекаемых» для растворителя сферических частиц, и достаточно хорошо соблюдается только для растворов с относительно небольшой концентрацией. При увеличении содержания полимера в растворе взаимодействие между макромолекулами приводит к их ассоциации. При определенных для данного раствора концентрациях ассоциация завершается образованием пространственной структуры. В результате приведенная вязкость раствора резко возрастает (рис. 38). В этом случае уравнение Хаггинса не соблюдается.

Большинство полимеров в растворах ведет себя отлично от ньютоновских жидкостей и для них наблюдается зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы полимера. Эта зависимость обусловлена тем, что либо эффективный объем макромолекулярного клубка в растворе растет быстрее, чем его молекулярная масса, либо тем, что клубок имеет несферическую форму и частично проницаем для потока растворителя.

Характеристическая вязкость связана с молекулярной массой полимера **уравнением Марка – Куна – Хаувинка**:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{уд}/c) = K M^a \quad (67)$$

K и **a** в уравнении (67) – величины, постоянные для полимеров одного полимергомологического ряда и растворителя. Постоянная **a** отражает форму и плотность клубка макромолекулы, зависит от природы растворителя: для гиб-

ких макромолекул в хороших растворителях $a = 0,6 \div 0,8$; для жестких макромолекул, т. е. протекаемых клубков, – $1,0 \div 1,5$; для палочкообразных частиц – $2,0$.

Для определения молекулярной массы полимера по формуле (66) необходимо предварительное знание констант K и a . Поэтому вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимера является лишь относительным. Константы K и a находят, представив уравнение Марка-Куна-Хаувинка в логарифмической форме: $\ln [\eta] = \ln K + a \ln M$ и определив экспериментально характеристические вязкости и молекулярные массы для серии узких фракций полимера. Молекулярные массы фракций определяют с помощью какого-либо абсолютного метода (осмометрии, светорассеяния и др.). По графику в координатах $\ln [\eta] - \ln M$ рассчитывают a (как тангенс угла наклона прямой) и K (из отрезка, отсекаемого на оси ординат).

4.5. Температурная зависимость вязкости дисперсных систем

Выше было отмечено, что при течении между слоями возникает сила внутреннего трения, причиной которого является межмолекулярное взаимодействие близко расположенных молекул. Повышение температуры приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия вследствие теплового расширения жидкостей и увеличения энергии теплового движения. В связи с этим при нагревании внутреннее трение снижается и вязкость дисперсных систем, как правило, уменьшается. Так, вязкость воды при изменении температуры на 1°C изменяется на $2 \div 3\%$. Значения вязкости имеют смысл только при конкретно указанной температуре.

Температурная зависимость вязкости низкомолекулярных жидкостей и жидких разбавленных дисперсных систем подчиняется ***уравнению Френкеля – Эйринга – Аррениуса***

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (68)$$

где A – постоянная, включающая параметры, слабо зависящие от температуры; E – энергия активации вязкого течения – работа, которую необходимо затратить для того, чтобы молекулы могли перемещаться относительно друг друга.

По линейной зависимости логарифма динамической вязкости от обратной температуры в узком интервале температур можно найти значение E . Энергия активации вязкого течения обычно не превышает 25 кДж/моль.

Для растворов полимеров величина E зависит от факторов, определяющих гибкость и силу взаимодействия макромолекул (микроструктура молекулярных цепей, степень их разветвленности, наличие полярных групп и др.). Для структурированных жидкостей значения вязкости, определенные при различных температурах в ходе нагревания, могут не совпадать с величинами вязкости, полученными при тех же температурах, но при охлаждении системы. Это явление, которое называется *температурным гистерезисом вязкости*, связано с тем, что скорость разрушения структуры при нагревании и скорость ее формирования при охлаждении системы, различаются.

В ряде случаев повышение температуры приводит к увеличению вязкости растворов полимеров. Например, для полимеров с длинными неразветвленными молекулярными цепями интенсификация теплового движения макромолекул препятствует их ориентации в потоке, и вязкость системы возрастает.

Контрольные вопросы

1. Что понимают под термином «структурообразование» в коллоидных системах?
2. Какие типы структур образуются в коллоидных системах?
3. Какие явления наблюдаются в коагуляционных структурах?
4. Назовите основные свойства, присущие конденсационно-кристаллизационным структурам.
5. Что такое вязкость и текучесть?
6. Запишите уравнение Эйнштейна, описывающее зависимость вязкости от концентрации дисперсной фазы в разбавленных коллоидных системах. В каких случаях наблюдаются отклонения от данного уравнения?
7. Какие способы выражения вязкости используются в реологии?
8. Что такое электровязкостный эффект?

9. Какие жидкости называются ньютоновскими? Приведите примеры. Запишите уравнение Ньютона для вязкого течения.
10. Что такое реологические кривые? Изобразите различные типы реологических кривых.
11. Поясните свойства реологической модели вязкопластического тела Бингама.
12. Запишите уравнение Хаггинса, описывающее зависимость приведенной вязкости полимеров от концентрации.
13. Что такое характеристическая вязкость, как она определяется?
14. Поясните метод определения молекулярной массы полимера с использованием уравнения Марка – Куна – Хаувинка.
15. Запишите уравнение Пуазейля, используемое при вискозиметрическом определении вязкости коллоидных растворов.
16. Почему метод определения вязкости малоструктурированных систем является относительным? Каковы ограничения метода?

Лабораторная работа

Исследование зависимости вязкости растворов полимеров от концентрации

При выполнении работы решаются следующие задачи:

- исследование зависимости вязкости раствора полимера от концентрации при постоянной температуре и проверка применимости уравнения Эйнштейна к данной системе;
- расчет молекулярной массы полимера и вискозиметрической константы Хаггинса.

Выполнение работы

Один из основных методов исследования вязкости растворов полимеров – *вискозиметрия*, в котором вязкость определяется с помощью специальных приборов – *вискозиметров*.

Наиболее широкое распространение получили капиллярные вискозиметры, чрезвычайно разнообразные по своей конструкции. Вязкость в таких вискозиметрах может измеряться как при помощи специально создаваемого внешнего давления (вискозиметр Оствальда), так и за счет гидростатического давления исследуемой жидкости (вискозиметр ВПЖ-2). Существуют капиллярные вискозиметры (вискозиметр Убеллоде), которые могут быть использованы лишь при наличии устройства, создающего внешнее давление.

Согласно *уравнению Пуазейля*, которое можно получить путем интегрирования уравнения Ньютона (58), при стационарном ламинарном течении *малоструктурированной жидкости* по капилляру вискозиметра ее вязкость будет зависеть от следующих величин:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \tau}{8Vl} \Delta p, \quad (69)$$

где η – вязкость системы; τ – время, необходимое для того, чтобы V мл жидкости прошло через капилляр вискозиметра длиной l и радиусом r , если разность давлений на концах капилляра равна Δp .

Структурированные системы не подчиняются уравнению Пуазейля. Их вязкость сильно зависит от условий ее определения, поэтому значения коэффициента вязкости таких систем можно сравнивать только тогда, когда они найдены в состояниях с одинаковыми значениями критерия Рейнольдса. Кроме того, вязкость структурированных систем в значительной мере зависит от «предыстории» системы и от того, когда система была приготовлена.

На практике применяют не абсолютные, а *относительные методы определения вязкости*, что позволяет исключить из расчета константу вискозиметра, которая зависит от радиуса и длины капилляра.

В вискозиметре время истечения чистого растворителя τ_0 и раствора τ от одной метки до другой зависит от высоты уровня жидкости в капилляре h , плотности жидкости ρ и ускорения свободного падения g .

Так как $\Delta p = \rho gh$, то уравнение (69) можно записать в следующем виде: для растворителя с плотностью ρ_0 :

$$\eta_0 = \frac{\pi r^4 g h}{8 V l} \tau_0 \rho_0 ,$$

для раствора с плотностью ρ :

$$\eta = \frac{\pi r^4 g h}{8 V l} \tau \rho .$$

При одинаковых объемах жидкости и при условии, что жидкость течет через капилляр под действием силы тяжести, можно записать:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(\frac{\rho \tau}{\rho_0 \tau_0} \right).$$

Следовательно, зная плотности двух жидкостей (раствора и растворителя) и время их истечения, можно рассчитать вязкость первой жидкости, если вязкость второй известна. Обычно измеряемой на опыте величиной является время, за которое данный объем жидкости проходит через капилляр под действием собственного веса.

При измерении вязкости растворов полимеров определяют относительное приращение вязкости раствора по сравнению с вязкостью чистого растворителя за счет растворенного полимера – *относительную вязкость* $\eta_{\text{отн}}$:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) . \quad (70)$$

Для неконцентрированных растворов полимеров разницей в плотностях растворителя и раствора обычно пренебрегают, то есть $\rho \approx \rho_0$. Тогда вязкость исследуемого раствора полимера будет определяться через соотношение, являющееся следствием из закона Пуазейля:

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right), \quad (71)$$

где η и η_0 – вязкость изучаемой жидкости и вязкость растворителя; τ_0 и τ – время истечения чистого растворителя и исследуемого раствора соответственно.

Порядок работы с капиллярным вискозиметром ВПЖ-2

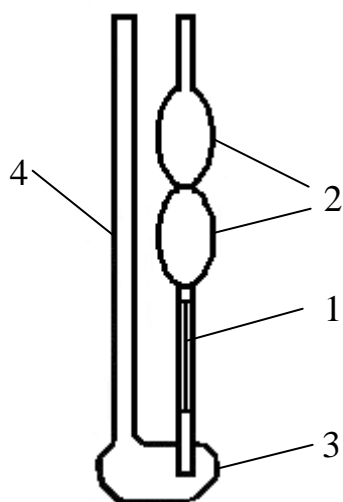


Рис. 39. Капиллярный вискозиметр ВПЖ-2

Вискозиметр состоит из двух колен, в одно из которых впаяны капилляр 1 и полые шарики 2, на которые нанесены метки. Это колено впаяно в резервуар 3, соединенный с другим коленом вискозиметра 4, представляющим собой широкую трубку (рис. 39). Через колено 4 в резервуар 3 вводят определенный объем исследуемой жидкости (10 – 20 мл). Перед проведением исследования при различных температурах вискозиметр с жидкостью помещают в термостат на 10 – 15 минут. Затем с помощью резиновой груши заполняют ис-

следуемым раствором верхний шарик на одну треть объема. После этого снимают грушу и дают жидкости свободно течь через капилляр 1. Секундомером измеряют время прохождения мениска жидкости между метками, расположенными над и под нижним шариком вискозиметра.

Тщательно промывают вискозиметр дистиллированной водой. Для исследуемой системы готовят 5 – 6 растворов различных концентраций методом разбавления исходного раствора дистиллированной водой.

Первоначально измеряют время истечения чистого растворителя, а затем - растворов полимера. Измерения времени истечения растворов следует проводить в порядке возрастания их концентрации, тогда после каждого опыта вискозиметр можно не промывать. Каждый опыт проводят однократно, фиксируя время истечения раствора.

Обработка экспериментальных данных

Для каждого исследуемого раствора известной концентрации (мас.%) по уравнению (71) рассчитывается коэффициент вязкости.

Для каждого значения концентрации раствора рассчитывается *объемная доля дисперсной фазы* φ_i – отношение объема дисперсной фазы к общему объему дисперсной системы:

$$\varphi_i = \frac{V_{дф}}{V_{дс}} = \frac{c_i}{100\rho}, \quad (72)$$

где c_i – концентрация и ρ – плотность раствора полимера.

Плотности растворов полимеров приведены в табл. 1 приложения.

Для каждого раствора известной концентрации (мас.%) по уравнению (64) рассчитывается приведенная вязкость.

По результатам расчетов строят график зависимости вязкости от объемной доли дисперсной фазы. По характеру полученной зависимости делают вывод о применимости уравнения Эйнштейна к изучаемой системе. Если к системе применимо уравнение Эйнштейна, то зависимость $\eta = f(\varphi)$ должна быть линейной (рис. 36, а).

Из данного графика находят тангенс угла наклона β , определяют коэффициент α , по величине которого делают вывод о форме макромолекул полимера.

Если зависимость $\eta = f(\varphi)$ не линейна, то коэффициент формы частиц дисперсной фазы рассчитывают по величине приведенной вязкости раствора полимера при всех значениях концентрации:

$$\eta_{прив} = \frac{\eta_{уд}}{\varphi} = \frac{\eta - \eta_0}{\varphi\eta_0} = \alpha. \quad (73)$$

Для вычисления характеристической вязкости и вискозиметрической константы Хаггинса строят график зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора полимера (рис. 38). Молекулярную массу полимера рассчитывают по уравнению Марка – Куна – Хаувинка (67).

Значения констант K и a уравнения Марка – Куна – Хаувинка для различных полимеров приведены в табл. 2 приложения.

Приложение

Таблица 1

Плотность некоторых веществ при температуре 298 К

Вещество	Плотность, г/см ³
Агар-агар	1,30
Крахмал	1,36
Поливиниловый спирт	1,20
Желатин	1,34
Карбоксиметилцеллюлоза	1,16

Таблица 2

Значения констант уравнения Марка – Куна – Хаувинка для некоторых полимеров при температуре 298 К

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	a	Область значений молекулярной массы $M \cdot 10^{-5}$
Поливиниловый спирт	Вода	3,00	0,50	0,09÷17,00
Карбоксиметилцеллюлоза	Вода	2,80	0,62	0,5÷18,0
Крахмал	Вода	1,32	0,68	1,5÷10,0
Желатин	Вода	3,00	0,67	0,3÷3,0
Агар-агар	Вода	3,70	0,65	0,32÷2,00

Библиографический список

1. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии: учеб. для хим. фак-тов ун-тов/Д. А. Фридрихсберг. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
2. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. для хим.-технол. специальностей вузов / Ю. Г. Фролов. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 463 с.
3. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии: учеб. пособие для хим.-технол. специальностей вузов / под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
4. Егорова, Е. В. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие / Е. В. Егорова Е.В., Ю. В. Поленов; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново: ИГХТУ, 2008. – 84 с.
5. Немцева, М. П. Реологические свойства коллоидных систем: учеб. пособие / М. П. Немцева, Д. В. Филиппов, А. А. Федорова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново: ИГХТУ, 2016. – 80 с.
6. Адсорбция. Практические руководства к выполнению лабораторного практикума: методические указания / сост.: М. В. Улитин, Н. Ю. Шаронов, А. А. Федорова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново: ИГХТУ, 2009. – 56 с.
7. Улитин, М. В. Физико-химические свойства, устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем: учеб. пособие / М. В. Улитин, Д. В. Филиппов, М. В. Лукин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново: ИГХТУ, 2007. – 107 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Объекты коллоидной химии: их классификация и образование	6
1.1. Признаки объектов коллоидной химии	6
1.2. Способы классификации дисперсных систем	7
1.3. Образование и способы получения коллоидных систем	9
Контрольные вопросы	13
2. Поверхностные явления. Адсорбция	14
2.1. Классификация поверхностных явлений	14
2.2. Поверхностное натяжение как фактор интенсивности поверхностной энергии	15
2.3. Термодинамические закономерности формирования поверхностного слоя	16
2.4. Основные определения и способы классификации адсорбционных процессов	17
2.5. Термодинамика адсорбционных процессов	19
2.6. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса	22
2.7. Закономерности адсорбции на гладких поверхностях	23
2.7.1. Изотерма Генри	23
2.7.2. Изотерма мономолекулярной адсорбции Ленгмюра	24
2.7.3. Полимолекулярная адсорбция. Теория БЭТ	26
2.8. Особенности адсорбции на пористых адсорбентах	28
2.8.1. Потенциальная теория Поляни	29
2.8.2. Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ)	30
2.8.3. Адсорбция в мезопористых системах	32
2.9. Адсорбция на границе раздела фаз жидкость – жидкость и жидкость – газ	35
2.9.1. Адсорбция ПАВ из растворов. Поверхностная активность. Правило Дюкло – Траубе	36

2.9.2. Уравнение Шишковского. Расчет геометрических размеров молекулы ПАВ по адсорбционным данным	39
2.10. Адсорбция на границе раздела фаз твердое тело – жидкость (адсорбция из растворов)	40
2.10.1. Закономерности молекулярной адсорбции из растворов	40
2.10.2. Закономерности адсорбции ионов электролитов. Типы ионитов. Уравнение Никольского	44
Контрольные вопросы	48
Лабораторная работа. Адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границе раздела фаз раствор – воздух	52
3. Устойчивость дисперсных систем. Двойной электрический слой на границе раздела фаз	58
3.1. Устойчивость дисперсных систем	58
3.2. Седиментационная устойчивость дисперсных систем	58
3.3. Агрегативная устойчивость дисперсных систем	59
3.4. Механизмы образования двойного электрического слоя	61
3.5. Теории строения двойного электрического слоя	62
3.6. Примеры образования ДЭС	65
3.7. Определение знака заряда частиц окрашенных золей	67
3.8. Электрокинетический потенциал. Электрокинетические явления	67
3.9. Влияние электролитов на ζ -потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем	71
3.10. Закономерности электролитной коагуляции лиофобных дисперсных систем	78
3.11. Теория устойчивости лиофобных коллоидов ДЛФО	81
Контрольные вопросы	89
Лабораторная работа. Экспериментальное исследование основных свойств лиофобных дисперсных систем	91

Приложение I. Методики приготовления гидрозолей	97
Приложение II. Электролиты для качественных реакций	99
4. Структурно-механические свойства дисперсных систем	100
4.1. Тип и свойства структур, образующихся в коллоидных системах	100
4.2. Основные понятия и законы реологии	103
4.2.1. Виды деформации	103
4.2.2. Реологические модели материальных тел	104
4.3. Вязкость дисперсных систем	107
4.3.1. Вязкость разбавленных дисперсных систем. Уравнение Эйнштейна. Способы выражения вязкости	107
4.3.2. Вязкость концентрированных дисперсных систем. Уравнения Оствальда – Вейля	110
4.4. Вязкость растворов полимеров	115
4.5. Температурная зависимость вязкости дисперсных систем	118
Контрольные вопросы	119
Лабораторная работа. Исследование зависимости вязкости растворов полимеров от концентрации	120
Приложение	125
Библиографический список	126

Учебное издание

Егорова Елена Владимировна
Поленов Юрий Владимирович

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 12.03.2018. Формат 60 x 84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 7,5. Тираж 50 экз. Заказ
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7