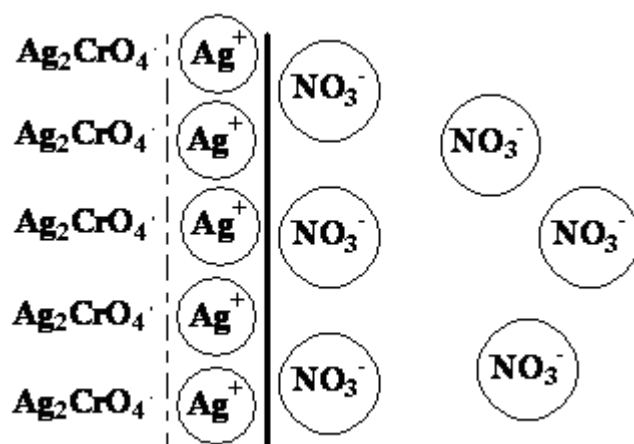


М.В. Улитин, Д.В. Филиппов, М.В. Лукин

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие



ИВАНОВО
2007

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

М.В. Улитин, Д.В. Филиппов, М.В. Лукин

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, УСТОЙЧИВОСТЬ И
КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Учебное пособие
по курсам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и
«Коллоидная химия»

Иваново 2007

УДК 544.77(07)

М.В. Улитин, Д.В. Филиппов, М.В. Лукин. Физико-химические свойства, устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем: Учеб. пособие / ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2007. 108 с. ISBN *****

В учебном пособии рассмотрены центральные вопросы курсов «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия» - закономерности поверхностных процессов в гетерогенных системах, методы получения и свойства наиболее характерных классов дисперсных систем, а также области их практического применения в химии и химической технологии. Особое внимание в пособии уделено теориям устойчивости и коагуляции дисперсных систем.

Пособие предназначено в качестве материала для самостоятельной работы студентов технологических специальностей дневного отделения ИГХТУ и Высшего химического колледжа РАН при изучении дисциплин «Коллоидная химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы». Отдельные разделы пособия могут быть полезны при подготовке магистров, аспирантов и соискателей, специализирующихся в области теории и практики поверхностных явлений, дисперсных систем, гетерогенного катализа и экологии.

Табл. 1. Ил. 27. Библиограф.: 12 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет

Рецензенты: кафедра химии Владимирского государственного университета (д.х.н., проф. Б.А. Кухтин), доктор химических наук, профессор А.Г. Захаров (ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет)

ISBN

© ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, 2007

ВВЕДЕНИЕ

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ И ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Как известно, одним из основных свойств любых реальных физико-химических систем, является гетерогенность или многофазность. Данный признак учитывает наличие межфазных поверхностей раздела. Именно с особыми свойствами межфазных поверхностей связан целый ряд природных явлений в экосистемах, а также закономерности протекания многих биологических, биохимических и гетерогенных физико-химических процессов.

Гетерогенные системы с высокой степенью дисперсности одной или нескольких фаз, называются дисперсными системами. Несомненно, дисперсность на уровне молекул и атомов, ядер и электронов и т.д. присуща любым системам и веществам. Именно диспергирование на молекулярных или атомных уровнях обуславливает постоянство физико-химических свойств во всех точках гомогенных систем и гомогенных частей гетерогенных систем.

Основная особенность гетерогенных систем заключается в том, что составляющие их фазы разделены граничными поверхностями. Молекулы и атомы веществ, которые составляют поверхность раздела или разрыва фаз, отличаются от объемных не только по геометрическому положению в силовом поле фазы, но и по их энергетическому состоянию и способны оказывать существенное влияние на физико-химические свойства всей системы в целом. Однако в гетерогенных системах с низкой дисперсностью доля молекул или атомов, локализованных на поверхности раздела, крайне невелика. Например, у частицы графита правильной кубической формы с размером ребра 10^{-2} м доля атомов на поверхности не превышает 10^{-5} масс.%. Поэтому при анализе физико-химических закономерностей процессов в гетерогенных системах с позиций классической химической термодинамики свойства поверхности раздела фаз не учитываются.

Однако повышение дисперсности фаз гетерогенных систем при постоянстве их объема и массы сопровождается резким увеличением величины поверхности раздела. Так, доля атомов на поверхности частицы графита кубической формы с размером ребра 10^{-8} м уже достигает 10 масс.%. Поэтому высокодисперсные фазы гетерогенных систем отличаются от массивных фаз того же состава по целому ряду физико-химических свойств: обладают более интенсивной окраской, большей прочностью и твердостью, высокой растворимостью в жидких растворах и т.д. Таким образом, дисперсность гетерогенной системы следует считать независимой переменной, функцией которой являются все свойства веществ, что существенно усложняет законы, обобщающие эти свойства. Поэтому многие законы

физической химии, такие как закон постоянства состава, закон Фарадея, правило фаз и ряд других, для дисперсных систем существенно трансформируются и изменяются.

Реальные системы в большинстве случаев дисперсны. К дисперсным системам относятся почвы, грунты, горные породы. Так, доказана непосредственная связь между пористой и капиллярной структурой почвы и ее плодородием. Существует целый ряд производств, основанных на практическом использовании дисперсных систем. Например, качество цемента, фарфора, керамики, краски зависит, прежде всего, от дисперсности компонентов и типа взаимодействия между ними. Большинство процессов очистки газовых выбросов и сточных вод, обогащения минерального сырья, каталитические процессы, технологии крекинга газов и паров используют высокодисперсные адсорбенты и катализаторы. Клетки и мембраны, ткани и кровь живых организмов также относятся к дисперсным системам. Многообразие систем, характеризующихся высокой степенью дисперсности, определяет прикладную важность химии дисперсных систем.

Свойства дисперсных систем во многом определяются закономерностями поверхностных явлений – процессов, протекающих в межфазном поверхностном слое и возникающих в результате взаимодействия сопряженных фаз. В связи с этим понятия «поверхностные явления» и «дисперсные системы» неразрывно связаны между собой и составляют основу коллоидной химии – науки о строении и свойствах высокодисперсных гетерогенных систем, которая изучает наиболее распространенное в природе состояние тел – дисперсное состояние и его превращения.

В настоящем пособии рассмотрены основные закономерности поверхностных явлений в гетерогенных системах, методы экспериментальных исследований и области их практического применения в химии и химической технологии.

Пособие предназначено в качестве материала для самостоятельной работы студентов технологических специальностей дневного отделения ИГХТУ и Высшего химического колледжа РАН при изучении дисциплин «Коллоидная химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы». Отдельные разделы пособия могут быть полезны при подготовке магистров, аспирантов и соискателей, специализирующихся в области теории и практики поверхностных явлений, дисперсных систем, гетерогенного катализа и экологии.

ГЛАВА I. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

I.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Дисперсной системой называется система, состоящая как минимум из двух фаз: непрерывной дисперсионной среды и раздробленной дисперсной фазы.

Основными признаками всех классов дисперсных систем являются *гетерогенность* и *дисперсность*. Эти признаки были выделены в начале 30-х гг. прошлого столетия Н.П. Песковым и соответствуют современным представлениям об объектах, относящихся к дисперсным системам.

Гетерогенность, или многофазность - признак, указывающий на наличие в системе межфазной поверхности, то есть поверхностного слоя. Именно наличие межфазной поверхности, разделяющей гомогенные фазы гетерогенной системы, обуславливает особые свойства высокодисперсных систем.

Для иллюстрации роли гетерогенности рассмотрим методы расчета изменения энергии Гельмгольца dA для процессов, протекающих в гомогенной и гетерогенной системах.

По законам классической термодинамики, значения dA для гомогенной системы можно найти из уравнения 1:

$$dA = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1)$$

где P , V , T , S - давление, объем, температура и энтропия системы; μ_i и n_i - химический потенциал и число молей i -того компонента системы.

При расчете dA в гетерогенной системе необходимо учитывать энергию поверхностных слоев. Если свободную энергию границы раздела фаз i и j обозначить A_{ij}^s , то изменение энергии Гельмгольца для процесса в гетерогенной системе следует рассчитывать из уравнения:

$$dA = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i dA_{ij}^s \quad (2)$$

Как показывает практика, в высокодисперсных гетерогенных системах вклад свободной энергии поверхностного слоя в величину dA может превышать вклад первых трех слагаемых уравнения 2.

Получение межфазных поверхностей связано с затратой энергии. Поэтому свободная энергия образования поверхности раздела фаз всегда положительна. Это необходимое условие для существования межфазных поверхностей. При отрицательной свободной энергии образования поверхность самопроизвольно возрастает вплоть до полного диспергирования одной фазы в другой. Именно с отрицательной свободной энергией образования граничных поверхностей связаны самопроизвольные процессы диф-

фузии, смешения жидкостей газов, растворения твердых веществ, т.е. процессы образования многокомпонентных гомогенных систем.

Дисперсность представляет собой признак, который учитывает геометрические размеры частиц дисперсной фазы. Дисперсность придает новые свойства не только отдельным элементам, но и всей дисперсной системе в целом. С точки зрения термодинамики дисперсность представляет собой новую независимую переменную, от которой зависят термодинамические свойства системы. В частности, если рассмотреть вывод основного уравнения правила фаз Гиббса для дисперсной системы с учетом изменения термодинамических свойств на границе раздела фаз, то можно получить обычное уравнение, связывающее число термодинамических степеней свободы C с числом компонентов K , фаз Φ и независимых переменных I :

$$C = K - \Phi + I \quad (3)$$

Если для гетерогенных систем с низкой дисперсностью независимыми переменными являются температура и давление, т.е. $I = 2$, то системы высокой дисперсности характеризуются дополнительной независимой переменной, выраженной через какую-либо функцию поверхности. Например, для высокодисперсной гетерогенной системы с одной дисперсной фазой $I = 3$.

В теории дисперсного анализа за меру дисперсности принимают величину наименьшего измерения для частиц данного тела. Дисперсность составляет величину, обратную размеру частиц дисперсной фазы системы. Практически все реальные гетерогенные системы являются полидисперсными, т.е. характеризуются определенной функцией распределения числа частиц дисперсных фаз по размерам.

Дисперсность связана с величиной межфазной поверхности. В общем случае с ростом дисперсности увеличивается внешняя поверхность частиц дисперсных фаз. Однако в реальных системах общая поверхность дисперсной фазы определяется внутренней поверхностью дисперсной фазы, связанной с разветвленной пористой структурой частиц. Во многих случаях внутренняя поверхность в 100-1000 раз превышает внешнюю поверхность твердых пористых тел.

Важной характеристикой всех классов дисперсных систем является удельная поверхность. **Удельная поверхность** - это поверхность границы раздела фаз, отнесенная к единице объема или массы дисперсной фазы. Очевидно, что общая поверхность дисперсной фазы s связана с ее удельной поверхностью $s_{уд}$ простыми соотношениями:

$$s = s_{уд} \cdot m \quad ds = s_{уд} \cdot dm \quad (4)$$

где m - масса дисперсной фазы.

Гетерогенность и дисперсность как основные признаки дисперсных систем непосредственно связаны с их особыми физико-химическими свойствами, характерными для коллоидного состояния вещества.

Дисперсность является характеристикой молекулярно-кинетических и оптических свойств дисперсных систем. Частицы дисперсных фаз в свободнодисперсных системах, также как и компоненты истинных растворов, могут свободно перемещаться по объему системы в результате броуновского движения частиц и процессов диффузии – основных молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем. Необходимо отметить, что молекулярно-кинетическая теория была разработана Броуном, Максвеллом, Эйнштейном на основании результатов исследований движения частиц именно в дисперсных системах. Характеристики молекулярно-кинетических свойств зависят от размеров частиц дисперсных фаз и имеют существенно более низкие значения, чем в истинных растворах. Броуновское движение и диффузия препятствуют самопроизвольному осаждению частиц в высокодисперсных системах под действием сил тяжести и определяет их кинетическую устойчивость. С дисперсностью непосредственно связаны оптические свойства дисперсных систем – их способность к светорассеянию и опалесценции.

Гетерогенность – основной признак дисперсных систем – непосредственно связана с особым состоянием вещества в поверхностных слоях на межфазных поверхностях. Именно структура и физико-химические свойства поверхностных слоев определяют такие специфические свойства диспергированных веществ, как капиллярные явления, адсорбция, смачивание, несмачивание и растекание. Закономерности процессов в поверхностных слоях определяют особенности строения дисперсных систем и связаны с их агрегативной устойчивостью – способностью гетерогенных систем сохранять определенную степень дисперсности. Поэтому описание закономерностей процессов на межфазных поверхностях, или теория поверхностных явлений, является основой коллоидной химии как науки.

Многообразие физико-химических свойств обуславливает необходимость классификации дисперсных систем по отличительным признакам, характерным для различных типов систем. Поэтому существуют несколько видов классификации дисперсных систем. Рассмотрим наиболее часто используемые на практике виды классификации.

1. Классификация по свойствам дисперсионной среды.

В зависимости от свойств дисперсионной среды различают:

- Связнодисперсные системы, или гетерогенные системы с твердой дисперсионной средой. В качестве примера таких систем можно привести чугуны, сталь, сплавы некоторых металлов.

- Свободнодисперсные системы, или системы с жидкой или газообразной дисперсионной средой. Примерами таких систем могут служить пены, суспензии, эмульсии и пр.

2. Классификация по дисперсности.

В зависимости от степени дисперсности дисперсных фаз различают следующие типы дисперсных систем:

- Ультрамикрорегерогенные (УМГ) системы с размером частиц дисперсных фаз от 10^{-9} до 10^{-7} м.
- Микрорегерогенные (МГ) системы с размером частиц от 10^{-7} до 10^{-5} м.
- Грубодисперсные (ГД) системы с размером частиц более 10^{-5} м.

Ультрамикрорегерогенные системы называют также коллоидными системами или золями. Если дисперсионной средой в золях является жидкость, то такая система называется *коллоидным раствором*. В случае если растворителем в коллоидном растворе является вода, то дисперсная система называется *гидрозодем*.

3. Классификация по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Основные типы дисперсных систем, их классификация по агрегатному состоянию фаз и примеры реальных систем приведены в таблице 1.

Табл. 1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение	Название системы	Примеры
1	2	3	4	5
Твердая	Твердая	т/т	Твердые коллоидные растворы	Сталь, бронза, латунь, чугун, другие сплавы металлов
Жидкая	Твердая	ж/т	Капиллярные системы	Почва, твердые адсорбенты - активированный уголь
Газ	Твердая	г/т	Капиллярные системы	Алюмогель, силикагель, промышленные гетерогенные катализаторы
Твердая	Жидкая	т/ж	Суспензии, золи	Природные и промышленные взвеси: речная вода и пр., жидкие коллоидные растворы

1	2	3	4	5
Жидкая	Жидкая	ж/ж	Эмульсии	Молоко, сметана, сливочное масло, кровь и пр.
Газ	Жидкая	г/ж	Газовые эмульсии	Различные пены
Твердая	Газ	т/г	Аэрозоли, золи	Дым - микродисперсные системы, пыль - грубодисперсные системы
Жидкость	Газ	ж/г	Аэрозоли, туманы	Природный туман

4. Классификация по характеру взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой.

По типам межчастичных взаимодействий дисперсные системы подразделяются на следующие классы:

- лиофильные дисперсные системы, которые характеризуются интенсивным взаимодействием дисперсионной среды с дисперсной фазой.
- лиофобные дисперсные системы, которые характеризуются слабым взаимодействием дисперсионной среды с дисперсной фазой.

В дисперсных системах вследствие межчастичных взаимодействий вокруг частиц дисперсных фаз возникают сольватные оболочки, состоящие из молекул дисперсионной среды. В связи с тем, что сольватация является самопроизвольным процессом, то изменения энергии Гиббса процесса сольватации $\Delta_{\text{solv}}G$ всегда имеют отрицательные значения. Напротив, изменения энергии Гиббса образования поверхности раздела фаз $\Delta_{\text{surf}}G$, связанные с энергией межфазных поверхностей дисперсной системы, всегда положительны. Общее изменение энергии Гиббса процесса образования дисперсной системы Δ_rG равно сумме изменений энергий Гиббса сольватации и диспергирования, поэтому знак Δ_rG будет определяться численными значениями $\Delta_{\text{solv}}G$ и $\Delta_{\text{surf}}G$.

Если $|\Delta_{\text{solv}}G| > |\Delta_{\text{surf}}G|$, то $\Delta_rG < 0$ и система является лиофильной. Леофильные системы образуются самопроизвольно, характеризуются высокой устойчивостью к внешним воздействиям. К таким системам относятся, к примеру, растворы высокомолекулярных соединений.

Если $|\Delta_{\text{solv}}G| < |\Delta_{\text{surf}}G|$, то $\Delta_rG > 0$ и система является лиофобной. Такие системы не способны образовываться самопроизвольно, неустойчи-

вы и легко разрушаются в результате внешних воздействий. К лиофобным системам относятся коллоидные растворы, и, в частности, гидрозоли.

1.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Диспергирование фаз в любой гетерогенной системе, например, плавление, испарение и т.д., является несамопроизвольным процессом и сопровождается затратой энергии. Поэтому все существующие способы получения дисперсных систем основаны на подводе к диспергируемым системам дополнительной энергии, которая затрачивается на образование новой межфазной поверхности. Рассмотренные группы методов справедливы и при получении наносистем.

Основными методами получения дисперсных систем и, в частности, ультрамикроретерогенных систем или золей, являются:

- методы диспергирования, основанные на измельчении крупных частиц до частиц необходимой степени дисперсности;
- методы конденсации, основанные на получении крупных частиц из более высокодисперсных.

В методах *диспергирования* различают механическое и химическое диспергирование.

Механическое диспергирование основано на измельчении крупных частиц действием внешних сил, то есть на механическом способе подвода дополнительной энергии. В результате внешних механических воздействий отдельные фазы систем раздавливаются, истираются, дробятся или расщепляются, что в итоге приводит к возрастанию дисперсности. В производстве и лабораторной практике механическое диспергирование проводят в диспергаторах или мельницах различных конструкций.

Практически установлено, что скорость измельчения в мельницах различных конструкций постепенно уменьшается по мере приближения размеров частиц к некоторому пределу. При дальнейшем уменьшении размеров частиц механическое измельчение задерживается вследствие слипания частиц с образованием агрегатов. Таким образом, увеличение прочности частиц с ростом дисперсности не позволяет получать механическим диспергированием частицы с радиусом менее 1 мкм.

Следовательно, механическое диспергирование всегда имеет предел, ограничивающий практически достижимую степень диспергирования вещества в данной среде. Предельная дисперсность полученных частиц (первичные частицы) содержит информацию не только о диспергируемости выбранного вещества и прочностей связей в кристаллической структуре, но и о лиофильности данного вещества в выбранной среде.

В изотермическом процессе увеличения поверхности раздела (дробление) свободная энергия системы возрастает. По уравнению Гиббса-Гельмгольца для изохорно-изотермического процесса:

$$U = A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

При приращении поверхности на ds имеем:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial A}{\partial s} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial A}{\partial s} \right)}{\partial T} \right)_V = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V \quad (6)$$

где: $\sigma = \left(\frac{\partial A}{\partial s} \right)_{T,V}$ – поверхностное натяжение на границе раздела фаз или удельная свободная межфазная энергия, а $Q_s = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V$ – теплота образования единицы площади поверхности раздела фаз.

Величина

$$\sigma_s = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{T,V} \quad (7)$$

представляет собой приращение свободной энергии системы при увеличении поверхности раздела фаз на ds . Фактически σ_s – это полная поверхностная энергия, приходящаяся на единицу площади межфазной границы.

Тогда, справедливо соотношение

$$\sigma_s = \sigma + Q_s \quad (8)$$

Таким образом, увеличение поверхности раздела фаз повышает полную поверхностную энергию вещества. Становится понятным, что диспергация сопровождается значительным ростом свободной поверхностной энергии системы, и это является большим вкладом в общий энергетический баланс дисперсной системы. Аналогичные соображения могут быть развиты для изобарно-изотермического процесса.

В классических работах дан подробный анализ процесса диспергирования твердых тел. Так, Ребиндер впервые обратил внимание на то, что все реальные твердые тела обладают своеобразной «заготовкой» коллоидной структуры в виде сетки дефектов – «слабых» мест, распределенных таким образом, что микроучастки, заключенные между ними, имеют, в среднем, размеры коллоидных частиц. При механическом воздействии разрушение кристаллических структур преимущественно происходит по «слабым» местам, т.е. по дефектам структуры.

Самопроизвольное диспергирование твердого тела в жидкости возможно в тех случаях, когда межфазное поверхностное натяжение будет

предельно снижено. По достижении этого предела дисперсности процесс агрегации частиц препятствует дальнейшему измельчению. Для облегчения диспергирования и устранения агрегации диспергирование проводят в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Ребиндером было установлено, что при механическом разрушении твердых кристаллических тел, горных пород поверхностно-активные молекулы, проникая вместе со смачивающей жидкой средой в микрощели и микротрещины, образовавшиеся в зоне разрушения, образуют на внутренней поверхности трещин адсорбционные слои. Эти сольватные адсорбционные слои благоприятствуют разрастанию микрощелей и вызывают адсорбционное понижение прочности твердого тела – *эффект Ребиндера*.

Проникая вглубь микрощелей и микротрещин, адсорбирующиеся вещества тем лучше действуют, чем больше смачивание твердого тела этой средой. Поэтому горные породы, алюмосиликаты, стекла лучше разрушаются водными растворами электролитов и ПАВ. Для металлов поверхностно-активными являются ртуть, галлий, углеводородные растворы ПАВ.

Вещества, облегчающие разрушение твердых тел путем адсорбции, называют *понижителями твердости*. Например, цинк, который невозможно раздробить до порошкообразного состояния при комнатной температуре, может быть измельчен на вибрационной мельнице в присутствии 1% металла галлия. При этом снижение межфазной поверхностной энергии цинка в присутствии галлия очевидно из следующих данных: $\sigma_{\text{Zn/воздух}} = 0.8$ Дж/м², $\sigma_{\text{Zn-Ga/воздух}} = 0.1 \div 0.2$ Дж/м².

Получение систем с высокой степенью дисперсности также достигается применением ультразвука. Этот метод удобен для диспергирования жидкостей и веществ с небольшой прочностью: сера, графит, гипс, свежеприготовленные осадки гидроксидов. Механизм диспергирования твердых тел ультразвуком не вполне изучен: под воздействием ультразвуковых колебаний в системе возникают местные быстро чередующиеся сжатия и расширения вещества, приводящие к образованию полостей – кавитаций – сразу же спадающих под действием внешнего давления. Эти сжатия и расширения и возникающие кавитации действуют разрушающе и вызывают диспергирование вещества.

Химическое диспергирование основано на получении дисперсных систем химическим действием. При химическом диспергировании подвод дополнительной энергии на образование новой поверхности осуществляется за счет свободной энергии физико-химических процессов. Химическое диспергирование позволяет получать системы с высокой степенью дисперсности, в частности, ультрамикрорегетерогенные системы.

Процессы получения зольных систем химическим диспергированием называются *пептизацией*. Пептизация основана на том, что добавки химических веществ или ПАВ в гетерогенные системы восстанавливают на поверхно-

сти частиц дисперсной фазы стабилизирующие структуры, определяющие их устойчивость. В частности, при получении зелей используются следующие методы пептизации:

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

Особенностью методов диспергирования является использование в процессах получения дисперсных систем добавок поверхностно-активных веществ. Сольватированные молекулы ПАВ, взаимодействуя с поверхностью частиц дисперсной фазы, не только понижают энергию межфазной поверхности, но и при механическом воздействии на частицы создают новые дефекты, что сопровождается уменьшением прочности поверхности.

Методы диспергирования позволяют получать дисперсные системы с размерами частиц порядка $10^{-4} \div 10^{-5}$ см. для получения высокодисперсных лиофобных систем более перспективны методы конденсации.

В методах **конденсации** подвод дополнительной энергии для диспергирования производится за счет энергии внешних процессов. В зависимости от способов подвода внешней энергии различают химическую и физическую конденсацию.

Физическая конденсация основана на возникновении новых фаз из уже существующих. При физической конденсации энергия фазы, например, пересыщенного раствора или насыщенного пара, самопроизвольно переходит в энергию поверхности, образующейся в процессе конденсации дисперсной фазы. Одним из наиболее известных процессов физической конденсации является образование тумана из насыщенного водой воздуха.

Начальной стадией формирования дисперсных фаз в гомогенных системах является **зародышеобразование**. Основной особенностью процесса является термодинамические затруднения в возникновении и росте частиц новой фазы, вызванные избыточной поверхностной энергией зародышей. Поэтому закономерности зародышеобразования и формирования гетерогенных фаз заданной степени дисперсности непосредственно связаны с величиной и энергией межфазной поверхности.

В общем случае при образовании зародышей в процессе конденсации жидкости из пересыщенного пара изменение энергии Гиббса процесса конденсации $\Delta_r G$ может быть рассчитано из простого соотношения:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^f + \Delta_r G^s \quad (9)$$

где $\Delta_r G^f$ – изменение энергии Гиббса при образовании фазы жидкости; $\Delta_r G^s$ – изменение энергии Гиббса, вызванное избыточной энергией поверхности зародыша.

Величину $\Delta_r G^f$ при образовании зародыша объемом V_s можно найти

через химические потенциалы жидкости $\mu_{ж}$ и пересыщенного пара $\mu_{п}$:

$$\Delta_r G^f = n_3 (\mu_{ж} - \mu_{п}) = \frac{V_3}{V_m} (\mu_{ж} - \mu_{п}) \quad (10)$$

где: n_3 – число молей вещества в зародыше; V_m – мольный объем жидкости.

Разность химических потенциалов уравнения (10) представляет собой работу по изотермическому переносу моля вещества из состояния жидкости с давлением насыщенных паров при данной температуре P_s в паровую фазу с давлением P . Тогда уравнение (10) можно преобразовать к виду:

$$\Delta_r G^f = \frac{V_3}{V_m} RT \cdot \ln \frac{P_s}{P} = -\frac{V_3}{V_m} RT \cdot \ln \gamma_{п} \quad (11)$$

где $\gamma_{п}$ – степень пересыщения, численно равная отношению давления пересыщенного пара к давлению насыщенных паров жидкости при данной температуре.

Расчет избыточной энергии поверхности зародыша $\Delta_r G^s$ проводят на основании уравнений равновесия поверхностного слоя с объемными фазами:

$$\Delta_r G^s = \sigma \cdot s \quad (12)$$

где s – поверхность зародыша.

С учетом (11), (12), выражение для расчета изменения энергии Гиббса в процессе конденсации $\Delta_r G$ можно записать в виде:

$$\Delta_r G = -\frac{V_3}{V_m} RT \cdot \ln \gamma_{п} + \sigma \cdot s \quad (13)$$

При правильной сферической форме образующегося зародыша уравнение (13) легко преобразуется в выражение:

$$\Delta_r G = -\frac{4/3 \pi r^3}{V_m} RT \cdot \ln \gamma_{п} + 4\pi r^2 \cdot \sigma \quad (14)$$

Избыточная энергия поверхности зародыша $\Delta_r G^s$ имеет только положительные значения и возрастает пропорционально квадрату радиуса зародыша. Поэтому знак $\Delta_r G$ будет определяться изменением энергии Гиббса при образовании фазы жидкости $\Delta_r G^f$.

В ненасыщенном паре при $P < P_s$ и $\gamma_{п} < 1$ фаза жидкости не может возникать самопроизвольно, т.к. величины $\Delta_r G^f$ и изменения энергии Гиббса конденсации независимо от условий проведения процесса будут положительны. Этот случай отвечает условию устойчивости гомогенных газовых фаз и истинных растворов.

В пересыщенном паре при $P > P_s$ и $\gamma_{п} > 1$ величина $\Delta_r G^f$ определяет отрицательные значения изменения энергии Гиббса. Поэтому *пересыщение объемной фазы служит необходимым условием* возможности самопроизвольности процесса конденсации. В пересыщенных средах измене-

ние энергии Гиббса образования фазы жидкости снижается пропорционально кубу радиуса зародыша. При определенных значениях радиуса достигается соотношение:

$$\left| \frac{V_3}{V_m} RT \cdot \ln \gamma_n \right| > \sigma \cdot s \quad (15)$$

и в системе преимущественно протекает самопроизвольный рост образовавшихся зародышей.

Степень пересыщения γ_n связана с радиусом, соответствующим максимуму изменения энергии Гиббса процесса конденсации $r_{кр}$, или *критическим размером зародыша* соотношением:

$$\ln \gamma_n = \frac{2V_m \sigma}{RT} \cdot \frac{1}{r_{кр}} \quad (16)$$

При степенях пересыщения гомогенной фазы ниже дисперсности, отвечающей критическому радиусу $r_{кр}$, в системе постоянно протекает самопроизвольное образование и исчезновение зародышей новой фазы. Поэтому пересыщенный пар или раствор можно рассматривать как гетерогенно-дисперсную систему, в которой присутствуют множество лабильных зародышей переменных размеров ниже критического. При степенях пересыщения, отвечающих уравнению (16), вероятность образования и исчезновения зародышей становится одинаковой, что определяет начало конденсации. Дальнейшее повышение степени пересыщения вызывает самопроизвольный рост возникших зародышей, что сопровождается снижением энергии Гиббса, прекращением процесса образования новых зародышей и формированием гетерогенной системы определенной дисперсности. Подобный механизм зародышеобразования является общим для различных типов дисперсных систем.

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.

Примеры таких реакций иллюстрируют уравнения I – III:



При химической конденсации энергия на образование новой поверхности осуществляется за счет свободной энергии химических реакций.

Кроме того, наличие в реакционной системе компонентов дисперсных фаз позволяет формировать поверхностные структуры частиц уже в процессе их синтеза, что дает возможность достигать высокой степени дисперсности. Поэтому процессы химической конденсации позволяют получать дисперсные системы наиболее высокой степени дисперсности.

При получении зольей методом химической конденсации необходимо соблюдать следующие условия. Растворы реагентов, используемые при синтезе дисперсной системы, должны быть разбавлены, а один из реагентов следует брать в избытке. Кроме того, при получении зольей раствор с недостаточным количеством реагента должен добавляться к раствору с избытком другого участника реакции, что необходимо для соблюдения условия постоянного присутствия стабилизаторов, определяющих строение и свойства устойчивых дисперсных систем.

1.3. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Физические свойства микрогетерогенных и грубодисперсных систем отличаются от свойств ультрамикрогетерогенных и гомогенных систем. Микрогетерогенные и грубодисперсные системы легко разрушаются в гравитационном поле, не проходят через обычные фильтры, частицы данных систем видимы в обычный микроскоп. Ультрамикрогетерогенные системы приближаются по свойствам к истинным растворам. Они проходят через фильтры, устойчивы к действию сил тяжести, размеры частиц дисперсных фаз данных систем приближаются к размерам крупных молекул. В то же время все классы дисперсных систем обладают близкими физико-химическими свойствами, которые в зависимости от степени дисперсности проявляются более или менее ярко. В данном разделе приведена краткая характеристика основных свойств дисперсных систем.

1.3.1. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

1.3.1.1. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ И ДИФФУЗИЯ

Как было доказано работами Броуна, Эйнштейна, Максвелла, частицы дисперсных фаз дисперсных систем, также как и молекулы в гомогенных растворах, находятся в постоянном тепловом движении.

Статистическая теория броуновского движения, развитая Эйнштейном и Смолуховским, позволила рассчитать средние скорости движения частиц \bar{u} по величине сдвига частиц за время наблюдения τ :

$$\bar{u} = \frac{RT}{3\pi\eta r N_a} \quad (17)$$

где η – вязкость дисперсионной среды; r – радиус частиц.

Из уравнения 17 следует, что интенсивность броуновского движения увеличивается с ростом температуры и с уменьшением вязкости среды. Так как радиусы частиц дисперсных фаз в дисперсных системах значительно превышают размеры молекул, то средняя скорость движения коллоидных частиц существенно меньше скорости движения молекул, и броуновское движение в дисперсных системах по сравнению с истинными растворами выражено менее ярко.

Установлено, что при броуновском движении возникают силы трения частиц дисперсной фазы о дисперсионную среду. Эти силы можно рассчитать из закона Стокса:

$$\mathbf{F}_{\text{тр}} = 6\pi\eta r \mathbf{u} \quad (18)$$

Экспериментально и теоретически доказано, что в дисперсных системах протекают процессы диффузии. *Диффузией* называется самопроизвольное выравнивание концентрации частиц дисперсной фазы по объему дисперсной системы, приводящей к установлению одинакового химического потенциала каждого компонента во всех элементах объема. Основными характеристиками диффузионных процессов являются скорость диффузии и коэффициент диффузии частиц дисперсных фаз \mathbf{D} , который можно найти из уравнения Эйнштейна:

$$\mathbf{D} = \frac{RT}{6\pi\eta r N_a} \quad (19)$$

Так же как и скорости броуновского движения, коэффициенты диффузии частиц дисперсных фаз коллоидных систем имеют более низкие значения, чем для истинных растворов.

Таким образом, молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем описываются теми же закономерностями, что и для газов и молекулярных растворов. Это позволяет рассчитать средние скорости движения и энергию коллоидной частицы любого размера, а также дает принципиальную возможность применения законов молекулярно-кинетической теории для определения размеров частиц и молекулярной массы полимеров. Броуновское движение и диффузия наиболее характерны для ультрамикрорегетерогенных систем. Вследствие меньшей дисперсности молекулярно-кинетические свойства микрогетерогенных систем выражены значительно слабее.

1.3.1.2. СЕДИМЕНТАЦИОННО-ДИФФУЗИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ И КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Отличительной особенностью дисперсных систем является седиментационно-диффузионное равновесие, установление которого непосредственно связано с их молекулярно-кинетическими свойствами.

Седиментационно-диффузионное равновесие связано со способностью частиц дисперсных фаз противостоять осаждающему действию сил тяжести или центробежных сил и определяет устойчивость дисперсных систем.

На частицы дисперсных фаз дисперсных систем действуют силы тя-

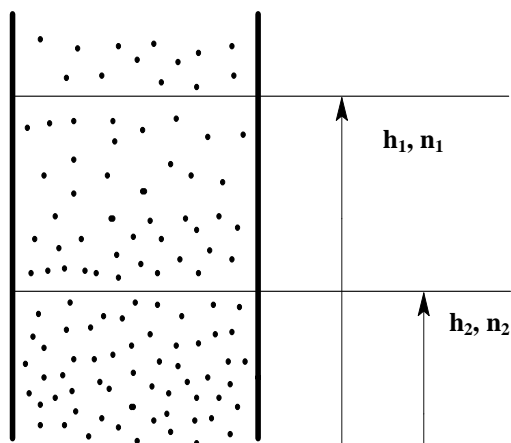


Рис.1. К расчету характеристик седиментационно-диффузионного равновесия:

h_i – высота, n_i – число частиц на высоте h_i

жести, обуславливающие их самопроизвольное оседание. Одновременно с этим процессы диффузии стремятся распределить частицы по объему системы равномерно. Поэтому в дисперсных системах устанавливается равновесное распределение частиц по высоте, аналогичное известной барометрической формуле Лапласа для газов в атмосфере. Способность дисперсных систем противостоять осаждающему действию сил тяжести называется **кинетической устойчивостью** дисперсных систем.

При термодинамической трактовке условия седиментационно-диффузионного равновесия в гравитационном поле при постоянстве давления и температуры можно записать в виде:

$$\mu_i + E_i = \text{const} \quad (20)$$

где μ_i – химический потенциал частиц дисперсной фазы; E_i – гравитационный потенциал.

Гравитационный потенциал E_i , отнесенный к одному молю:

$$E_i = mgh_i N_a = Vg(\rho_{df} - \rho_{ds})h_i N_a \quad (21)$$

где m – масса частицы; h_i – высота слоя дисперсной системы на i -ом уровне; ρ_{df} и ρ_{ds} – плотность частиц и среды; V – объем частиц и вытесненной среды.

Из условия равновесия с учетом числа частиц n_1 и n_2 на высотах h_1 и h_2 (рис.1) и постоянства стандартного химического потенциала дисперсной фазы следует, что

$$RT \ln n_1 + Vg(\rho_{df} - \rho_{ds})h_1 N_a = RT \ln n_2 + Vg(\rho_{df} - \rho_{ds})h_2 N_a \quad (22)$$

Из равенства (22) получаем:

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{VgN_a}{RT} (\rho_{df} - \rho_{ds})(h_2 - h_1) \quad (23)$$

Выражение (23) называется уравнением Лапласа-Перрена. Оно показывает, что при $\rho_{df} > \rho_{ds}$ число частиц дисперсной фазы по высоте слоя все-

гда уменьшается. Уравнение Лапласа-Перрена также может быть выведено и кинетическим методом на основании барометрического закона Максвелла-Больцмана.

Из уравнения (23) можно получить характеристику устойчивости дисперсных систем. Это *гипсометрическая высота* $\Delta h_{1/2}$, численно равная высоте, на которой число частиц убывает в 2 раза:

$$\Delta h_{1/2} = \frac{RT \ln 2}{VgN_a (\rho_{df} - \rho_{ds})} \quad (24)$$

Из уравнений (23) и (24) следует, что гипсометрическая высота и, следовательно, кинетическая устойчивость дисперсных систем увеличивается с повышением температуры, снижением радиуса частиц и плотности дисперсной фазы. Поэтому ультрамикроретерогенные системы значительно более устойчивы, чем микроретерогенные и грубодисперсные.

1.3.1.3. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В реальных гетерогенных системах частицы, поры или другие элементы, образующие дисперсные фазы, характеризуются определенной функцией распределения по дисперсности, то есть являются полидисперсными. Поэтому основная цель дисперсного анализа дисперсных систем заключается в установлении закона распределения элементов дисперсной фазы по дисперсности или определении ее средних значений. Решение подобной задачи имеет большое не только научное, но и прикладное значение. В данном разделе рассмотрены вопросы теории и практики определения размеров частиц и фракционного состава суспензий, эмульсий и коллоидных систем с твердой дисперсной фазой, т.е. дисперсных систем, которые имеют большое практическое значение.

Седиментацией называется самопроизвольное осаждение частиц дисперсных фаз дисперсных систем под действием гравитационных или центробежных сил. Если дисперсная фаза всплывает в дисперсионной среде, то такой процесс называется *обратной седиментацией*. Седиментация является общим свойством микроретерогенных и грубодисперсных систем – суспензий, эмульсий, аэрозолей, и вызывает разрушение дисперсной системы. Для ультрамикроретерогенных систем вследствие их высокой кинетической устойчивости явление седиментации в гравитационном поле не характерно.

Рассмотрим закономерности процессов седиментации в микроретерогенных и грубодисперсных системах в гравитационном поле.

В процессе седиментации на частицу дисперсной фазы действуют силы тяжести и силы трения о дисперсионную среду. Силу тяжести P_{df} можно рассчитать из закона Архимеда:

$$\mathbf{P}_{df} = \mathbf{V}_{df} \mathbf{g} (\rho_{df} - \rho_{ds}) = \frac{4}{3} \pi r^3 \mathbf{g} (\rho_{df} - \rho_{ds}) \quad (25)$$

где: \mathbf{V}_{df} – объем частицы; r – радиус сферических частиц (аппроксимация реальных частиц сферической формой принята в дисперсном анализе); ρ_{df} и ρ_{ds} – плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды; \mathbf{g} – ускорение свободного падения.

Из уравнения (25) следует, что седиментация в гравитационном поле происходит при $\rho_{df} > \rho_{ds}$. Если $\rho_{df} < \rho_{ds}$, то протекает обратная седиментация, которая характерна для газовых и большинства жидких эмульсий.

Силу трения в процессе седиментации $\mathbf{F}_{тр}$ при ламинарном режиме движения частиц в дисперсионной среде со средней скоростью $\bar{\mathbf{u}}$ можно определить по закону Стокса (18).

В начальный момент движения частицы ее скорость очень мала, и поэтому частица движется ускоренно. С ростом скорости при достаточно большом коэффициенте трения наступает момент, когда сила трения становится равной силе тяжести, то есть устанавливается равновесие. Тогда в процессе осаждения сферических частиц при равновесии имеем:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \mathbf{g} (\rho_{df} - \rho_{ds}) = 6 \pi \eta r \bar{\mathbf{u}} \quad (26)$$

Выражение (26) позволяет рассчитать радиус частиц дисперсной фазы по скорости осаждения:

$$r = \sqrt{\frac{9 \eta}{2 \mathbf{g} (\rho_{df} - \rho_{ds})} \bar{\mathbf{u}}} \quad (27)$$

Скорость оседания частиц $\bar{\mathbf{u}}$ в установившемся режиме можно определить из равенства $\bar{\mathbf{u}} = \mathbf{h} / \tau$, где \mathbf{h} – высота оседания, τ – время процесса.

Способность частиц дисперсных фаз к седиментации принято выражать через константу седиментации \mathbf{k}_{sed} , которая для сферических частиц определяется соотношением:

$$\mathbf{k}_{sed} = \frac{\bar{\mathbf{u}}}{\mathbf{g}} = \frac{2 r^2 (\rho_{df} - \rho_{ds})}{9 \eta} \quad (28)$$

Из выражений (26)÷(28) следует, что как скорость, так и константа седиментации возрастают с ростом радиуса и плотности частиц дисперсной фазы и падают с увеличением вязкости и плотности дисперсионной среды. Данные факторы позволяют регулировать скорость оседания частиц в реальных системах. Например, время оседания частиц кварца плотностью 2.7 г/см^3 в воде при дисперсности 0.05 мкм^{-1} на расстояние 1 см составляет 28 с, а при дисперсности 50 мкм^{-1} – уже 323 дня.

Для экспериментального определения скорости осаждения используют чаще всего массу частиц q , выпавших за данный промежуток времени τ . Характерные интегральные седиментационные кривые представлены на рис.2а. Тангенс угла наклона линейного участка зависимости 1, а так же тангенс угла наклона касательной, проведенной в любой точке кривой 2 на рис. 2а, характеризует скорость оседания дисперсной фазы. Далее по интегральной кривой с использованием уравнения (27) рассчитывают радиус частиц и получают дифференциальные кривые распределения числа частиц по радиусу, примеры которых приведены на рис.2б. Чем меньше отличается минимальный радиус частиц от максимального, и чем больше максимум кривой распределения, тем ближе система к монодисперсной.

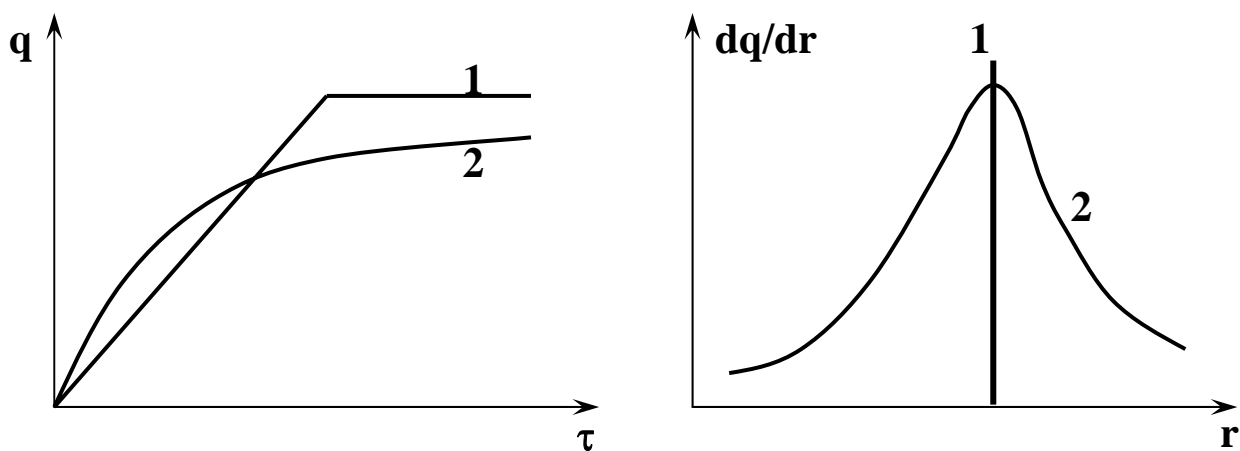


Рис.2. Интегральная – а) и дифференциальная – б) кривые процесса седиментации для идеальной монодисперсной – 1 и полидисперсной – 2 дисперсных систем

В связи с высокой устойчивостью растворов зелей их седиментацию проводят в ультрацентрифугах с высокими скоростями вращения. Данный метод является основным в экспериментальном определении молекулярных масс коллоидных частиц.

1.3.2. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Специфика оптических свойств дисперсных систем определяется их основными признаками: гетерогенностью и дисперсностью. Гетерогенность обуславливает изменение направления световых, электронных, ионных и других лучей на границе раздела фаз, т.е. отражение и преломление лучей, а также неодинаковое поглощение лучей сопряженными фазами. Прохождению лучей через дисперсную систему препятствуют также их многократные отражения и преломления, обусловленные дисперсностью частиц. Степень снижения интенсивности выходящих из системы лучей в направлении их падения будет увеличиваться с ростом неоднородности, объема системы, дисперсности и концентрации частиц дисперсных фаз. Поэтому коллоидные растворы, в отличие от истинных, интенсивно рассеивают падающий световой поток. Так, в проходящем свете в растворах золей наблюдается характерное свечение, называемое *опалесценцией*. Причиной опалесценции является дифракция света на микронеоднородной дисперсной системе. Дисперсные фазы обнаруживаются с помощью *эффекта Тиндаля*, сущность которого заключается в равномерном свечении участка раствора, освещенного фокусированным пучком света. Большинство явлений и законы светорассеяния изучаются в курсе физики.

Явление рассеяния света не является особым свойством дисперсных систем. Оно характерно также для газов, чистых жидкостей и истинных растворов и обусловлено флуктуациями плотности и концентрации в реальной среде. В идеальной однородной среде свет не должен рассеиваться. В соответствии с принципом Гюйгенса, каждую точку среды на фронте световой волны можно рассматривать как новый источник колебаний, которые усиливают интенсивность в направлении распространения волн и гасятся в других направлениях. Рассматривая с этих позиций распространение светового фронта в различных средах, можно показать, что в однородной изотропной среде фронт волны является геометрически подобным. Однако если на пути распространения фронта волны появляется локальная неоднородность, например, частица дисперсной фазы, то каждая точка неоднородности может стать самостоятельным центром колебаний, в результате чего возникает вторичный фронт световой волны, направление и интенсивность которого зависит от размеров неоднородности. Если размер неоднородности значительно больше длины падающей волны, то, в основном, наблюдается отражение света, а при размерах неоднородности меньше длины волны колебание рассеивается по всем направлениям. Колебания, исходящие из каждой точки неоднородности, не имеют определенных разностей фаз и усиливают друг друга во всех направлениях. Так возникает рассеяние света.

Теория светорассеяния для сферических непоглощающих света частиц была разработана Рэлеем. Им было получено уравнение, связывающее

между собой интенсивность падающего I_0 и рассеянного I света, длину волны λ , объем частицы V и концентрацию частиц в единице объема системы ν :

$$I = I_0 \frac{(n_1^2 - n_0^2)^2}{(n_1^2 + 2n_0^2)^2} \cdot \frac{24\pi^3 \nu V^2}{L\lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) \quad (29)$$

где n_1 , n_0 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды; L – расстояние между частицами в направлении, составляющем угол θ с направлением падающей волны.

Согласно уравнению (29), интенсивность рассеянного света увеличивается с ростом разности показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды. Этим объясняется сильное светорассеяние в системах с твердой дисперсной фазой. Интенсивность рассеяния прямо пропорциональна объему частиц, их концентрации и обратно пропорциональна четвертой степени длины волны λ^4 . Зависимость интенсивности от объема, а, следовательно, от радиуса частиц и их концентрации является основой нефелометрии – метода количественного анализа дисперсных систем. Характер зависимости интенсивности от длины волны означает, что наиболее интенсивно рассеивается свет в коротковолновой области спектра. Именно с явлением рассеяния световых волн связан голубой цвет неба, использование красного света как сигнала опасности, применение инфракрасных и коротких радиоволн в радиолокации.

Если светорассеяние более коротких волн гораздо интенсивнее, чем более длинных, то рассеянный свет от источника белого цвета должен иметь голубой оттенок. Действительно, бесцветные золи высокой дисперсности, освещаемые белым светом, кажутся в боковом освещении ярко-голубыми. Тогда золи, опалесцирующие голубым светом, в проходящем свете вследствие более интенсивного рассеивания коротких волн должны казаться красноватыми.

Интенсивность окраски золь зависит от степени их дисперсности. Интенсивность окраски максимальна при средних размерах частиц ультрамикроразнообразных систем и уменьшается как при увеличении, так и при уменьшении дисперсности.

1.3.3. ДРУГИЕ ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Золи - самая высокодисперсная часть ультрамикрорегетерогенных систем - обладают целым рядом специфических свойств. Они, также как и истинные растворы, проходят через фильтр, однако не способны проходить через полупроницаемые перегородки. Отделение частиц зольей, не проходящих через полупроницаемую мембрану, от истинно растворенных веществ, хорошо диффундирующих через нее, называется *диализом*. Явление диализа используется при получении чистых дисперсных систем и служит основой *ультрафильтрации* - наиболее практически важного метода очистки коллоидных растворов от низкомолекулярных веществ. От обычного фильтрования ультрафильтрация отличается применением мембран с размерами пор, не превышающими размеры частиц зольей. Кроме того, этим методом получают более концентрированные золи, а не осадки, образующиеся при обычной фильтрации.

Кроме того, для лиофобных дисперсных систем характерно явление *осмоса*, которое подчиняющееся тем же закономерностям, описывающим осмотическое давление, каким следуют истинные растворы.

Для лиозольей справедливо уравнение Вант-Гоффа, связывающее осмотическое давление π с числом частиц в единице объема v :

$$\pi = v k_b T = \frac{v}{N_a} RT \quad (30)$$

где k_b – постоянная Больцмана.

Из уравнения (30) видно, что осмотическое давление увеличивается с ростом числа частиц в единице объема.

При одинаковой массовой концентрации c в золях с разным размером и массой частиц сферической формы имеем:

$$\pi_1 m_1 = \left(\frac{4}{3} \pi r_1^3 \rho\right) = c k_b T \quad \text{и} \quad \pi_2 m_2 = \left(\frac{4}{3} \pi r_2^3 \rho\right) = c k_b T$$

Тогда,

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} \quad (31)$$

Осмотическое давление обратно пропорционально радиусам частиц в третьей степени (или их массам). Очевидно, что осмотическое давление в коллоидных системах должно быть мало по сравнению с давлением в истинных растворах, так как при одной и той же концентрации в истинных растворах размер частиц значительно меньше.

Сильная зависимость осмотического давления от радиуса частиц используется для определения размеров частиц и исследования процесса их агрегирования в дисперсных системах.

ГЛАВА II. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

II.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ УСТОЙЧИВОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Под устойчивостью гетерогенных систем понимают постоянство их физико-химических свойств во времени. *Устойчивость* дисперсных систем заключается в первую очередь в способности системы сохранять определенную степень дисперсности и равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды, то есть в устойчивости по отношению к агрегации частиц или их осаждению. Процессы агрегации и седиментации характерны, в основном, для свободнодисперсных систем, хотя самопроизвольное укрупнение частиц возможно и в связнодисперсных системах.

Проблема устойчивости является одной из центральных проблем термодинамики дисперсных систем. Соблюдение условия устойчивости необходимо в процессах и технологиях производства различных изделий, покрытий, материалов, лекарственных препаратов, аэрозолей и пр. Разрушение устойчивых систем требуется при получении осадков, разделении индивидуальных фаз гетерогенных систем, очистке промышленных выбросов и сточных вод, формировании структуры материалов и т.д. Поэтому вопросы регулирования устойчивости дисперсных систем имеют важное прикладное значение.

По предложению Н.П. Пескова, устойчивость дисперсных систем подразделяется на два вида:

- способность системы противостоять осаждающему действию сил тяжести, или *кинетическую устойчивость*;
- способность системы противостоять укрупнению или агрегации частиц дисперсной фазы, или *агрегативную устойчивость*.

Кинетическая устойчивость обусловлена молекулярно-кинетическими свойствами дисперсных систем, в частности, седиментационно-диффузионным равновесием и увеличивается с ростом температуры, дисперсности и снижением плотности частиц дисперсной фазы. Количественной характеристикой кинетической устойчивости является гипсометрическая высота $\Delta h_{1/2}$, определяемая уравнением (24).

Агрегативная устойчивость непосредственно связана со способностью системы сохранять определенную степень дисперсности, и большинство специфических свойств дисперсных систем связано именно с агрегативной устойчивостью. Наибольшей агрегативной устойчивостью обладают ультрамикроретерогенные системы, наименьшей - грубодисперсные.

Существуют два основных механизма самопроизвольного понижения дисперсности гетерогенных систем: изотермическая перегонка и 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 концентрированных дисперсных системах коагуляция может сопровождаться образованием объемной структуры, в которой равномерно распределена дисперсионная среда. В общем случае коагуляция приводит к потере агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Чаще всего коагуляция протекает под действием каких-либо внешних факторов - нагревания, перемешивания, добавок электролитов и пр.

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

Закономерности коагуляции определяются эффективностью соударений частиц дисперсной фазы. Поэтому скорость коагуляции является одной из основных количественных характеристик процессов разрушения дисперсных систем. За *скорость коагуляции* принимается величина, численно равная изменению числа частиц дисперсной фазы за единицу времени. Скорость коагуляции зависит от природы дисперсных фаз, свойств и структуры межфазной поверхности, концентрации частиц, состава, структуры и гидродинамических свойств дисперсионной среды.

По устойчивости дисперсные системы классифицируются на *агрегативно устойчивые* и *агрегативно неустойчивые*. К агрегативно устойчивым относятся, прежде всего, лиофильные дисперсные системы, возникающие в результате интенсивного взаимодействия дисперсионной среды с дисперсной фазой. Леофильные системы получают самопроизвольно и для них процесс коагуляции вообще не характерен. В лиофобных дисперсных системах, обладающих избыточной поверхностной энергией, протекают процессы самопроизвольного укрупнения частиц, сопровождающиеся понижением общей энергии системы в результате уменьшения удельной поверхности. Такие системы называются агрегативно неустойчивыми. Однако, введение в дисперсионные среды лиофобных дисперсных систем веществ, способных адсорбироваться на границе раздела фаз и понижать

вследствие этого избыточную энергию поверхности частиц дисперсной фазы, дает возможность получать стабилизированные системы с высокой устойчивостью по отношению к коагуляции. Вещества, повышающие агрегативную устойчивость дисперсных систем, называются стабилизаторами. К стабилизаторам лиофобных систем относятся, прежде всего, растворы неиндифферентных электролитов, которые не способны изменять потенциал поверхности, и поверхностно-активные вещества.

Различают термодинамические и кинетические факторы агрегативной устойчивости. Так как движущей силой коагуляции является избыточная энергия поверхности частиц дисперсной фазы, то устойчивость дисперсных систем будут определять факторы, которые снижают поверхностную энергию, снижают вероятность эффективных соударений между частицами, создают потенциальные барьеры, замедляющие и даже исключают процесс коагуляции. 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.

Агрегативная устойчивость стабилизированных дисперсных систем имеет термодинамический характер. В таких системах избыточная энергия поверхности компенсируется энтропийной составляющей энергии Гиббса, благодаря чему стабилизированные системы проявляют термодинамическую агрегативную устойчивость по отношению к коагуляции.

В нестабилизированных лиофобных дисперсных системах агрегативная устойчивость может иметь кинетический характер и определяться скоростью процессов, обусловленных избытком поверхностной энергии. При изотермической перегонке агрегативная устойчивость зависит от скорости массопереноса компонентов дисперсных фаз от мелких частиц к более крупным, а при коагуляции агрегативная устойчивость связана со скоростью коагуляции, или скоростью исчезновения частиц данной дисперсности.

Кинетические факторы, снижающие скорость процесса коагуляции, связаны в основном с гидродинамическими свойствами дисперсионной среды: влиянием среды на скорость сближения частиц дисперсных фаз, скорость разрушения прослоек среды между частицами в ходе коагуляции и т.д.

Различают несколько основных термодинамических и кинетических факторов, определяющих устойчивость дисперсных систем.

1. Электростатический фактор, который заключается в снижении поверхностной энергии вследствие возникновения двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Появление электрического потенциала обус-

ловлено диссоциацией активных центров поверхности частиц дисперсной фазы или адсорбцией электролитов.

2. Адсорбционно-сольватный фактор, который состоит в уменьшении поверхностной энергии в результате взаимодействия частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой в соответствии с уравнением Дюпре для работы адгезии или фундаментальным уравнением Гиббса для процессов адсорбции.

3. Энтропийный фактор, действующий в дисперсных системах, частицы или поверхностные слои которых участвуют в тепловом движении. Сущность энтропийного фактора состоит в стремлении дисперсной фазы к равномерному распределению по объему дисперсной системы.

4. Структурно-механический фактор, обусловленный тем, что на поверхности частиц образуются пленки, обладающие механической прочностью, разрушение которых требует затраты энергии и протекает во времени. С точки зрения устойчивости дисперсных систем, структурно-механические свойства тесно связаны с электростатическим и адсорбционно-сольватными факторами, способствующими образованию упругих поверхностных слоев.

5. Гидродинамический фактор, который снижает скорость коагуляции благодаря изменению вязкости среды, плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Обычно агрегативная устойчивость реальных дисперсных систем обеспечивается несколькими факторами одновременно. Особенно высокую устойчивость вызывает совокупность действия термодинамических и кинетических факторов, когда наряду с понижением энергии межфазной поверхности проявляются структурно-механические свойства прослоек среды, разделяющих частицы дисперсной фазы. Закономерности устойчивости и коагуляции лиофобных дисперсных систем, в частности, лиофобных зольей, непосредственно связаны со строением и физико-химическими свойствами поверхностных слоев, формирующихся на поверхности раздела фаз в процессе получения дисперсной системы.

II.2. СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛЫ ЛИОФОБНОГО ЗОЛЯ

Избыточная энергия поверхности раздела фаз в лиофобных дисперсных системах определяет особенности их строения. Компоненты дисперсионной среды под действием энергетического поля поверхности способны адсорбироваться на границе раздела фаз и образовывать стабилизирующие *ионные слои* – структурные образования, обуславливающие физико-химические свойства всей гетерогенной системы в целом. Согласно теории адсорбции из растворов, в жидкофазных лиофобных дисперсных системах происходит образование двойных электрических слоев (ДЭС), которое в зависимости от природы и состава дисперсионной среды может протекать по ионному, адсорбционному или адсорбционно-сольватному механизмам.

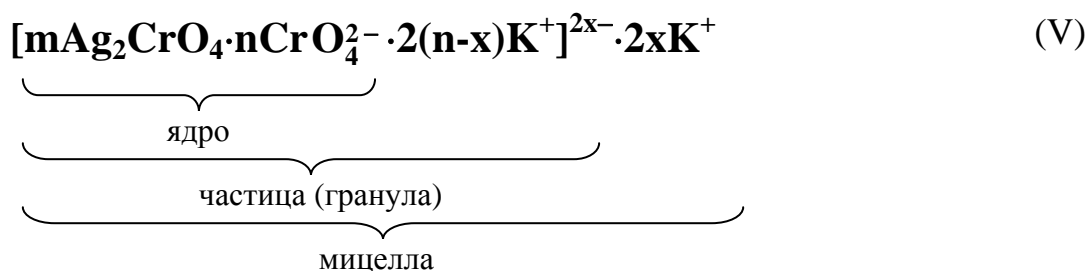
Именно наличие ионных поверхностных слоев препятствует коагуляции и определяет особенности строения частиц дисперсных фаз коллоидных растворов.

В состав ДЭС входят *потенциалобразующие ионы* – ионы, адсорбирующиеся на поверхности частиц дисперсной фазы и обуславливающие заряд и потенциал поверхности, а так же *противоионы*, противоположные по знаку заряда потенциалобразующим.

Для установления структуры поверхностных слоев частиц дисперсных фаз в лиофобных дисперсных системах рассмотрим процессы, протекающие при образовании гидрозоля хромата серебра, который получают методом конденсации в избытке хромата калия по реакции:



В ходе конденсации в системе протекают процессы формирования частиц дисперсной фазы, состоящих из произвольного числа m молекул хромата серебра, на поверхности которых самопроизвольно адсорбируются ионы CrO_4^{2-} из объема раствора, которые будут обуславливать заряд и потенциал поверхности. Поверхностная концентрация хромат-ионов будет зависеть от величины межфазной поверхности, условий конденсации и концентрации потенциалобразующих ионов. В результате адсорбции частицы золя приобретают отрицательный заряд, который компенсируется противоионами K^+ , и на межфазной поверхности формируется двойной электрический слой. Если количество ионов CrO_4^{2-} , адсорбированных на поверхности частиц, равно n , то, согласно правилу электронейтральности, суммарное количество противоионов K^+ в ДЭС будет равняться $2n$. Так как двойной электрический слой состоит из плотной (адсорбционной) части и диффузного слоя, то некоторое количество ионов K^+ , например, $2x$, локализуется в диффузной части ДЭС. Поэтому в устойчивых дисперсных системах возникают сложные структуры, состоящие из частиц дисперсных фаз совместно с ионными или адсорбционно-сольватными стабилизирующими поверхностными слоями, которые называются *мицеллами* лиофобного золя. Схематично структура мицеллы гидрозоля хромата серебра изображена на схеме (V):



Внутреннюю часть мицеллы составляет агрегат основного вещества. На поверхности агрегата адсорбированы потенциалопределяющие ионы. Агрегат совместно с потенциалопределяющими ионами составляет ядро мицеллы. Ядро и противоионы, локализованные в плотной части ДЭС, образуют гранулу, которая имеет определенный электрический заряд. Гранулу окружают противоионы диффузной части ДЭС. В отличие от гранулы, мицелла в целом электронейтральна. Подбор потенциалобразующих и противоионов при построении мицелл зольей проводится по *правилу Фаянса-Пескова-Липатова*:

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

Таким образом, частицы дисперсных фаз коллоидных растворов представляют собой сложные образования – мицеллы, строение которых определяет физико-химические свойства и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем.

II.3. МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

В теории двойного электрического слоя различают два основных механизма образования ДЭС на поверхности твердых тел.

Наиболее распространенный механизм формирования ДЭС связан с самопроизвольным переходом ионов из одной фазы в другую в результате обменных взаимодействий. В зависимости от соотношения значений химических потенциалов потенциалобразующих компонентов гетерогенной системы в растворе μ_i^f и поверхностном слое μ_i^s возможны два *типа обменных механизмов* образования ДЭС.

Если $\mu_i^s < \mu_i^f$, то выравнивание химических потенциалов происходит в результате адсорбции потенциалобразующего компонента в поверхностном слое. Например, в гетерогенной системе, состоящей из твердого хромата серебра и водного раствора нитрата серебра, ионы Ag^+ адсорбируются на поверхности фазы Ag_2CrO_4 , а нитрат-ионы достраивают двойной электрический слой. В этом случае формирование ДЭС заключается в *ассо-*

циативном переходе потенциалобразующих ионов из раствора на границу раздела фаз.

При отсутствии потенциалобразующих ионов в растворе образование двойного электрического слоя происходит в результате **диссоциативного** перехода ионов из твердой фазы в раствор, что связано с различным сродством компонентов твердого тела к растворителю. Например, в системе, состоящей из твердого хромата серебра и водного раствора нитрата калия, ионы Ag^+ из фазы Ag_2CrO_4 вследствие их высокой степени гидратации переходят в раствор в большем количестве, чем хромат-ионы. При этом поверхность твердой фазы приобретает отрицательный заряд, а ионы K^+ , образующиеся при диссоциации нитрата калия, достраивают ДЭС. При диссоциативном переходе $\mu_i^s > \mu_i^f$, и формирование двойного электрического слоя происходит за счет преимущественного растворения одного из компонентов твердой фазы.

Существуют и другие механизмы образования двойного электрического слоя. В частности, формирование ДЭС возможно в результате специфической адсорбции ионов или ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) из раствора. Так, введение в водную суспензию металла добавок хлорида натрия приводит к накоплению на поверхности твердой фазы отрицательного заряда, связанного с избирательной адсорбцией ионов Cl^- , который компенсируется ионами Na^+ из объема раствора, и на границе раздела фаз формируется двойной электрический слой. При адсорбции ионогенных ПАВ из водных растворов анионы ПАВ адсорбируются на твердой поверхности, а противоионы, интенсивно взаимодействующие с растворителем, достраивают ДЭС. Данный механизм называется **адсорбционным**.

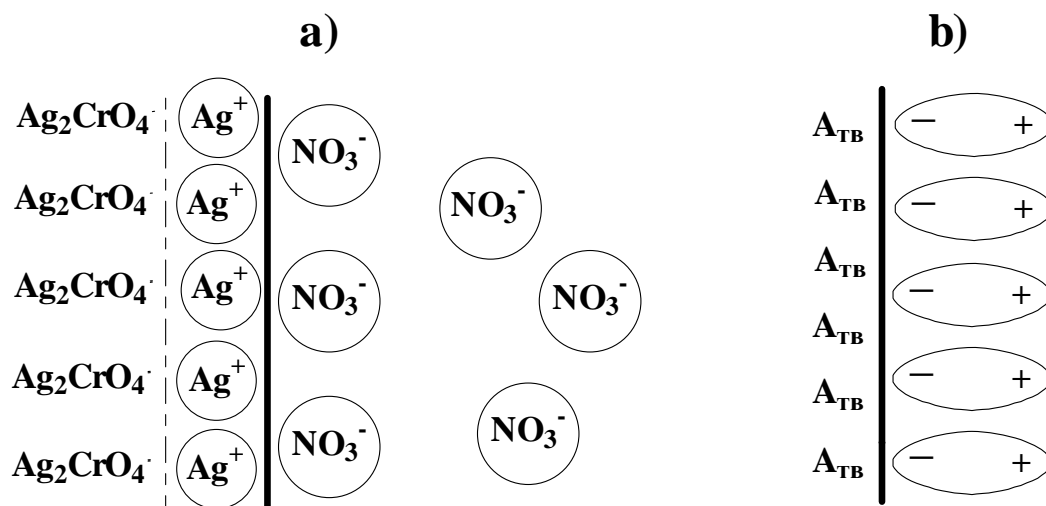


Рис.3. Строение двойного электрического слоя на границе раздела фаз твердое – жидкость, образованного по обменному – а) и адсорбционно-сольватному – б) механизмам

Обменный и адсорбционный механизмы образования ДЭС вызывают формирование ионных структур двойного электрического слоя на твердых поверхностях. Схематично структура ионного ДЭС поверхности хромата серебра при ассоциативном переходе ионов Ag^+ из водного раствора AgNO_3 в поверхностный слой представлена на рис.3а.

Если компоненты, составляющие фазы гетерогенной системы, не способны обмениваться электрическими зарядами, то двойной электрический слой образуется по адсорбционно-сольватному механизму. Полярные молекулы растворителя, сольватируя поверхность твердого тела, определенным образом ориентируются в поверхностном слое и создают на границе раздела фаз определенный электрический заряд. Структура адсорбционно-сольватного ДЭС схематично изображена на рис.3б. В образовании ДЭС по адсорбционно-сольватному механизму могут принимать участие также и неполярные молекулы, способные поляризоваться под действием поля поверхности. Для определения знака заряда поверхности в адсорбционно-сольватном ДЭС можно использовать правило Кена, согласно которому из двух взаимодействующих фаз положительно заряжается та, которая характеризуется большей диэлектрической проницаемостью. Поэтому многие вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей высокую диэлектрическую проницаемости, заряжаются отрицательно.

II.4. ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Главная задача теории строения ДЭС заключается в обосновании вида зависимости потенциала межфазной поверхности от расстояния и расчетах плотности заряда на границе раздела фаз.

Первой теорией, обобщающей представления о строении двойного электрического слоя, была *теория Гельмгольца*. Согласно положениям данной теории, можно провести аналогию распределения потенциала и заряда в двойном электрическом слое и плоском конденсаторе. Обкладки подобного конденсатора совпадают с плоскостями, одна из которых проходит через межфазную поверхность, а другая – через центры тяжести противоположных, взаимодействующих с поверхностью за счет электростатических сил и достраивающих ДЭС. Распределение потенциала в ДЭС по Гельмгольцу представлено на рис.4 а.

В теории Гельмгольца толщина ДЭС принимается равной радиусу противоположных, а поверхностная плотность заряда q_s связана с компенсирующей плотностью заряда противоположных q_1 соотношением:

$$q_s = -q_1 \quad (32)$$

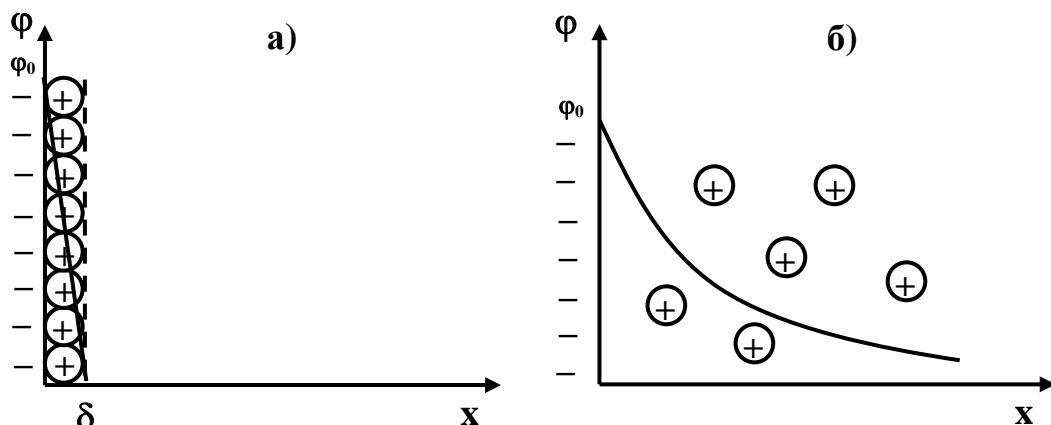


Рис.4. Распределение потенциала в двойном электрическом слое, соответствующее основным положениям теорий Гельмгольца – а) и Гуи-Чепмена – б)

Зависимость потенциала φ_x от расстояния x можно описать уравнением для плоского конденсатора:

$$\varphi_x = \varphi_0 - \frac{x}{\epsilon \epsilon_0} \cdot \frac{1}{C_s} \quad (33)$$

где C_s - емкость двойного электрического слоя.

Теория Гельмгольца позволила найти численные значения емкости двойного электрического слоя, которые оказались близки к экспериментально измеренным величинам. Однако данное приближение не может объяснить особенности формирования и некоторые физико-химические свойства ДЭС, в частности, зависимость потенциала поверхности от концентрации электролитов и температуры, так как не учитывает возможность теплового движения ионов в растворе.

В реальных условиях распределение плотности зарядов в двойном электрическом слое определяется не только энергией электростатических взаимодействий, которые зависят от потенциала границы раздела фаз φ_0 , а и энергией теплового движения ионов, стремящейся равномерно распределить частицы в объеме фазы. Рассмотрение теории строения ДЭС с учетом состояния ионов в растворе проведено в *теории Гуи-Чепмена*.

Согласно теории Гуи-Чепмена, ДЭС твердой поверхности имеет диффузное строение. В данной модели объемная плотность заряда и, соответственно, концентрация противоионов равномерно снижаются при удалении от поверхности согласно равновесному балансу энергий электростатического притяжения и теплового движения в различных точках ДЭС. Зависимость потенциала двойного электрического слоя от расстояния, соответствующая теории Гуи-Чепмена, представлена на рис.4б. С учетом того, что распределение концентрации противоионов в диффузном ДЭС подчиняется закону Максвелла-Больцмана, Гуи и Чепмен вывели уравнение, описывающее распределение потенциала и плотности заряда в двойном электрическом слое. С позиций теории Гуи-Чепмена объясняется зависи-

мость потенциала и заряда ДЭС от концентрации электролита и температуры. Однако теория диффузного ДЭС не позволяет интерпретировать известные экспериментальные факты, связанные с перезарядкой твердых поверхностей под действием электролитов, а результаты расчетов в рамках данной теории дают численные значения емкости ДЭС, не совпадающие с опытными данными.

Из анализа теорий Гельмгольца и Гуи-Чэпмена следует, что каждая из них дает наиболее хорошее согласование с экспериментальными данными в том случае, когда другая дает неверные результаты. Поэтому современная теория строения двойного электрического слоя основана на представлениях адсорбционной *теории Штерна*, которая сочетает достоинства подходов Гельмгольца и Гуи-Чэпмена.

Теория Штерна базируется на следующих положениях:

– двойной электрический слой на твердых поверхностях состоит из плотной и диффузной частей. Структура ДЭС по теории Штерна представлена на рис.5

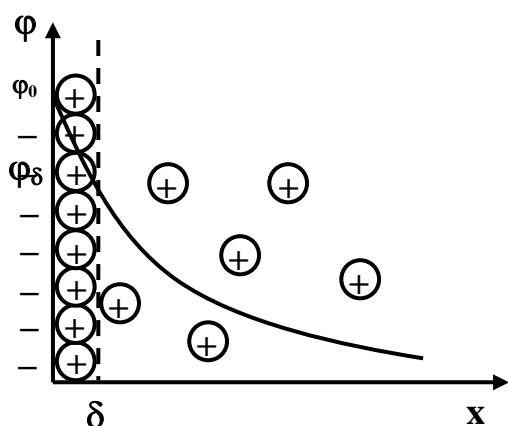


Рис. 5. Структура ДЭС и распределение потенциала согласно теории Штерна

– в плотной части ДЭС, строение которой аналогично слою Гельмгольца, противоионы могут быть адсорбированы на границе раздела фаз как за счет действия кулоновских сил, так и сил межмолекулярного взаимодействия и специфических адсорбционных сил.

Адсорбционное равновесие противоионов в плотной части описывается изотермой Лэнгмюра, а потенциал линейно падает с расстоянием.

Электродный потенциал на границе плотной части ДЭС толщиной δ , обозначенный на рис.5 φ_δ , можно найти из уравнения:

$$\varphi_\delta = \varphi_0 - \frac{\delta}{\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{1}{C_s} \quad (34)$$

где C_s – емкость плотной части ДЭС.

В теории двойного электрического слоя плотная часть называется также слоем Гельмгольца.

– в диффузной части ДЭС, строение которой аналогично слою Гуи, в результате совместного действия энергии кулоновского притяжения заряженной поверхности и диффузии противоионов, выравнивающей изменение их концентрации в приповерхностном слое, устанавливается равновесное распределение с падающей концентрацией ионов и потенциала

с расстоянием. Изменение концентрации противоионов в диффузном слое соответствует закону распределения Максвелла-Больцмана:

$$\begin{aligned} c_i &= c_i^0 \exp\left[-\frac{Z_i F}{RT} \phi\right] \\ c_j &= c_j^0 \exp\left[\frac{Z_j F}{RT} \phi\right] \end{aligned} \quad (35)$$

где индексы «i» и «j» относятся к противоионам и потенциалопределяющим ионам соответственно, $Z_i F \phi$ и $Z_j F \phi$ – работа по переносу 1 г-моля ионов с данной эквипотенциальной поверхности ДЭС в бесконечность; c_i^0 и c_j^0 – концентрации ионов в объеме раствора.

– суммарная плотность заряда на твердой поверхности q_s складывается из плотности зарядов в слое Гельмгольца q_{ads} и диффузной q_{dif} части ДЭС:

$$q_s = -q_l = q_{ads} + q_{dif} \quad (36)$$

а общая емкость ДЭС состоит из последовательно соединенных емкостей плотной и диффузной частей.

– ионы рассматриваются в виде частиц с конечным размером, а концентрация ионов одного знака в соответствии с правилом электронейтральности равна концентрации противоионов.

Теория Штерна позволила получить уравнения, описывающие распределение потенциала в двойном электрическом слое, и с единых позиций интерпретировать закономерности процессов потенциалообразования на твердых поверхностях.

Рассмотрим вывод основного уравнения теории Штерна. Распределение потенциала в сферическом поле связано с объемной плотностью заряда q уравнением Пуассона:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = -\frac{q}{\epsilon \epsilon_0} \quad (37)$$

Если радиус кривизны поверхности значительно превышает толщину двойного электрического слоя, то можно рассмотреть изменение потенциала лишь по одной координате, и для плоского ДЭС уравнение (37) запишется в виде:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{q}{\epsilon \epsilon_0} \quad (38)$$

Для решения (38) определим объемную плотность зарядов q :

$$q = \sum_i z_i F c_i \quad (39),$$

где C_i и Z_i – концентрация и заряд ионов; F – постоянная Фарадея.

Если распределение ионов по энергии в диффузной части ДЭС подчиняется распределению Максвелла-Больцмана, то концентрации катионов или анионов на эквипотенциальной поверхности можно рассчитать из уравнения (35).

Тогда, объемную плотность заряда можно выразить через концентрацию c_i^0 и заряд Z_i противоионов:

$$q = \sum c_i^0 z_i F \exp \left[- \frac{z_i F}{RT} \varphi \right] \quad (40).$$

Для удобства обозначим:

$$Y = \frac{z_i F}{RT} \varphi \quad (41)$$

Тогда, с учетом выражений (40) и (41) уравнение Пуассона (38) следует записать:

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} = \kappa^2 \text{sh} Y \quad (42),$$

В полученном уравнении κ – параметр ДЭС, определяемый концентрацией ионов, их зарядом, природой растворителя и температурой.

$$\kappa^2 = \frac{2F^2 \sum c_i^0 z_i^2}{\varepsilon \varepsilon_0 RT} = \frac{4F^2 I}{\varepsilon \varepsilon_0 RT} \quad (43),$$

где I – ионная сила раствора.

Гиперболический синус $\text{sh} Y$ можно записать в виде:

$$\text{sh} Y = \frac{1}{2} [\exp(Y) - \exp(-Y)] \quad (44)$$

Рассмотрим решение уравнения (42) для различных областей потенциалов ДЭС.

Наиболее простое решение получается для области низких потенциалов при $\varphi_\delta < 25\text{мВ}$ и $Y \ll 1$. В этом случае экспоненциальную зависимость можно разложить в ряд:

$$\exp(Y) = 1 + Y + \frac{Y^2}{2!} + \dots + \frac{Y^n}{n!}$$

Ограничимся лишь первыми двумя членами ряда, тогда

$$\text{sh} Y = \frac{1}{2} [1 + Y - (1 - Y)] = Y \quad (45)$$

Следовательно, уравнение (42) можно представить как

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} = \kappa^2 Y \quad (46)$$

Умножим обе части выражения (46) на $2 \frac{\partial Y}{\partial x}$, получим

$$2 \frac{\partial Y}{\partial x} \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} = \kappa^2 2Y \frac{\partial Y}{\partial x}$$

или

$$2 \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)^2 = \kappa^2 d(Y)^2 \quad (47)$$

Проинтегрируем (47) в пределах от $x=\infty$ $\varphi=0$ $(d\varphi/dx)=0$ $Y=0$ $(dY/dx)=0$ в объеме раствора до $x=x$ $\varphi=\varphi$ $(d\varphi/dx)=(d\varphi/dx)$ $Y=Y$ $(dY/dx)=(dY/dx)$ – на эквипотенциальной поверхности, получим

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right) = \pm \kappa Y \quad (48)$$

или с учетом (41):

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = \pm \kappa \varphi \quad (49)$$

В уравнениях (48) и (49) смысл имеет только отрицательный корень, так как потенциал должен убывать с ростом расстояния. После интегрирования (49) в пределах от $x=\delta$ $\varphi=\varphi_\delta$ до $x=x$ $\varphi=\varphi$ получим

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

$$\varphi = \varphi_\delta \exp[-\kappa(x - \delta)] \quad (50)$$

Уравнение (50) называется уравнением Гуи-Чепмена, оно описывает распределение потенциала в диффузной части ДЭС.

Для расчета потенциала на границе плотной и диффузной части ДЭС φ_δ необходимо проинтегрировать уравнение Пуассона в виде

$$d \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = - \frac{q}{\epsilon \epsilon_0} dx$$

в пределах от $x=\infty$ $\varphi=0$ $(d\varphi/dx)=0$ до $x=\delta$ $\varphi=\varphi_\delta$ $(d\varphi/dx)=(d\varphi/dx)_\delta$:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_\delta = - \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \int_\infty^\delta q dx \quad (51)$$

Интеграл в правой части уравнения (51) равен плотности зарядов на границе адсорбционной и диффузной частей ДЭС q_{dif}

$$\int_\infty^\delta q dx = q_{\text{dif}} = q_s - q_{\text{ads}} \quad (52)$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_\delta = - \frac{q_{\text{dif}}}{\epsilon \epsilon_0} = - \frac{q_s - q_{\text{ads}}}{\epsilon \epsilon_0} \quad (53)$$

Подставляя в (49) выражение для потенциала φ_δ из уравнения (50) и сравнивая (53) с (49), легко показать, что

$$\varphi_{\delta} = \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0\kappa} (q_s - q_{ads}) \quad (54)$$

Тогда основное уравнение теории Штерна для малых потенциалов может быть записано в виде

$$\varphi = \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0\kappa} (q_s - q_{ads}) \exp[-\kappa(x - \delta)] \quad (55)$$

Интегрированием уравнения (42) можно получить общее решение:

$$Y = 2 \ln \left[\frac{1 + \exp[-\kappa(x - \delta)] \operatorname{th} \left(\frac{Y_0}{4} \right)}{1 - \exp[-\kappa(x - \delta)] \operatorname{th} \left(\frac{Y_0}{4} \right)} \right] \quad (56),$$

где th – гиперболический тангенс функции $Y_0/4$.

В полученном уравнении Y_0 представляет собой функцию, связанную с потенциалом поверхности φ_0

$$Y_0 = \frac{z_i F \varphi_0}{RT} \quad (57)$$

В случае низких потенциалов уравнение (56) можно преобразовать к простым решениям (50) и (55).

В областях высоких потенциалов и больших расстояний от границы раздела фаз при $Y_0 \gg 1$ уравнение (56) преобразуется к виду:

$$\varphi = \frac{4RT}{z_i F} \gamma_{\delta} \exp[-\kappa(x - \delta)] \quad (58)$$

В уравнении (58) γ_{δ} – постоянная величина, связанная с поверхностной плотностью зарядов на границе раздела фаз, которую можно рассчитать по соотношению:

$$\gamma_{\delta} = \frac{\exp \left[\frac{z_i F \varphi_{\delta}}{2RT} \right] - 1}{\exp \left[\frac{z_i F \varphi_{\delta}}{2RT} \right] + 1} \quad (59)$$

При $\varphi_{\delta} > 100 \text{ мВ}$ $\gamma_{\delta} = 1$, и характер распределения потенциала не будет зависеть от потенциала на границе плотной и диффузионной частей ДЭС.

Для выяснения физического смысла величины κ в уравнениях (55) и (58) примем, что $(x - \delta) = l_{\text{эф}} = \frac{1}{\kappa}$. Тогда, величина $l_{\text{эф}}$ будет представлять собой расстояние, на котором потенциал в диффузной части ДЭС, уменьшается по сравнению с потенциалом φ_{δ} в \exp число раз и называется эффективной толщиной ДЭС.

$$l_{\text{эф}} = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\left(\frac{\epsilon \epsilon_0 R T}{4 F^2 I} \right)} \quad (60)$$

Эффективная толщина ДЭС зависит от температуры, природы растворителя и концентрации ионов в растворе. Вместе с плотностью зарядов данный параметр оказывает существенное влияние на распределение потенциала в ДЭС.

II.5. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

Из теории Штерна следует, что двойной электрический слой на границе раздела фаз твердое-жидкость состоит из слоя Гельмгольца и диффузной части ДЭС, потенциал в которой уменьшается с расстоянием по зависимости, описываемой уравнениями (32), (50) или (55). Несмотря на соблюдение условия электронейтральности дисперсной системы в целом, в результате относительного перемещения фаз дисперсной системы, связанного, например, с броуновским движением частиц дисперсных фаз, происходит разрыв двойного электрического слоя по определенной плоскости, называемой *границей скольжения*. Граница скольжения расположена в диффузной части ДЭС, поэтому часть противоионов отстает от движущейся

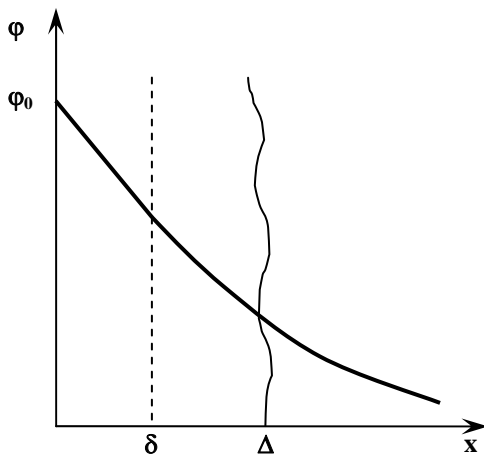


Рис.6. Положение границы скольжения в двойном электрическом слое поверхности мицеллы

частицы, и они приобретают некоторый заряд, который зависит от природы поверхности агрегата мицеллы, величин адсорбции потенциалообразующих ионов, температуры, природы дисперсионной среды. Потенциал, соответствующий потенциалу в диффузной части ДЭС на границе скольжения, называется *электрокинетическим потенциалом* или *ζ-потенциалом*. Схематично положение электрокинетического потенциала в двойном электрическом слое на твердой поверхности показано на рис.6.

Электрокинетический потенциал, отражая свойства двойного электрического слоя, характеризует природу фаз и межфазных взаимодействий. ζ-потенциал нельзя отождествлять с потенциалом межфазной поверхности, потому что граница скольжения целиком локализована внутри непрерывной дисперсионной среды. ζ-потенциал следует рассматривать как разность потенциалов в практически однородной среде между точкой в объеме системы и точкой на границе скольжения.

Для расчетов ζ -потенциала в дисперсных системах можно использовать теорию строения двойного электрического слоя. Если обозначить расстояние от поверхности частиц дисперсной фазы до границы скольжения через Δ , то из уравнений (55), (58) теории Штерна легко получить выражения для расчета электрокинетического потенциала в области низких – уравнение (61) – и высоких – уравнение (62) – поверхностных плотностей заряда:

$$\zeta = \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0\kappa} (q_s - q_{ads}) \exp[-\kappa(\Delta - \delta)] \quad (61)$$

$$\zeta = \frac{4RT}{z_i F} \gamma_\delta \exp[-\kappa(\Delta - \delta)] \quad (62)$$

Однако уравнения (61), (62) чрезвычайно сложно применять в практических расчетах численных значений ζ -потенциала в связи с неопределенностью координаты границы скольжения Δ и параметра κ . Поэтому данные выражения наиболее часто используют для объяснения причин влияния различных факторов на электрокинетический потенциал дисперсных систем.

Так как граница скольжения располагается в диффузной части ДЭС, то в приповерхностных слоях мицелл лиофобных зольей всегда существует ионная оболочка конечной толщины, противоположная по знаку заряду ядра мицеллы. Для разрушения дисперсной системы по механизму коагуляции необходимо преодолеть электростатическое отталкивание ионных оболочек мицелл. Именно существование защитных ионных оболочек частиц и их физико-химические свойства определяют устойчивость дисперсных систем, а ζ -потенциал следует считать одной из важнейших количественных характеристик агрегативной устойчивости. Результаты исследований влияния условий получения и внешних факторов на электрокинетический потенциал позволяет разработать методы регулирования свойств и устойчивости лиофобных дисперсных систем.

Наличие электрического заряда на границе скольжения в лиофобных дисперсных системах непосредственно связано с особенностями поведения коллоидных растворов в электрическом поле и является основной причиной электрокинетических явлений.

II.6. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Для выявления характера влияния условий получения и существования дисперсных систем - температуры, природы и состава растворителя - на значения электрокинетического потенциала и агрегативную устойчи-

вость лиофобных коллоидных растворов целесообразно использовать теорию строения двойного электрического слоя, согласно которой эффективную толщину ДЭС и потенциал можно найти из уравнений (60)÷(62).

Природа растворителя оказывает влияние на ζ -потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем. При смене растворителя изменяются как величины адсорбции потенциалобразующих ионов, что обусловлено сольватацией ионов в объеме раствора, так и эффективная толщина ДЭС, связанная с диэлектрической проницаемостью среды ϵ . В общем случае рост диэлектрической проницаемости вызывает увеличение ζ -потенциала и агрегативной устойчивости коллоидных растворов. В частности, с высоким значением диэлектрической проницаемости воды обусловлена высокая агрегативная устойчивость гидрозолей по сравнению с коллоидными растворами в неводных растворителях.

Температура также влияет на агрегативную устойчивость через изменение величин адсорбции потенциалобразующих ионов и эффективной толщины ДЭС. С ростом температуры в результате увеличения интенсивности броуновского движения ионов в диффузной части ДЭС возрастает эффективная толщина двойного электрического слоя, что вызывает повышение ζ -потенциала и устойчивости дисперсной системы. Однако увеличение температуры способствует десорбции потенциалобразующих ионов с поверхности частиц, в результате чего понижается значение поверхностной плотности заряда q_s и уменьшается ζ -потенциал. Поэтому рост температуры может как повышать, так и понижать агрегативную устойчивость коллоидных растворов.

Влияние добавок электролитов на ζ -потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем проявляется через изменение ионной силы раствора I и поверхностных плотностей зарядов q_s и q_{ads} . В общем случае добавка электролитов в дисперсные системы приводит к росту ионной силы раствора, уменьшению эффективной толщины ДЭС и повышению плотности заряда в слое Гельмгольца, т.е. сжатию двойного электрического слоя. Сжатие ДЭС всегда вызывает падение ζ -потенциала и уменьшение агрегативной устойчивости коллоидных растворов. Однако, влияние электролитов на ζ -потенциал лиофобных золь достаточно многообразно и в ряде случаев не сводится только к сжатию двойного электрического слоя.

II.7. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Из теории строения ДЭС на твердых поверхностях следует, что по характеру взаимодействия с двойным электрическим слоем электролиты подразделяются на индифферентные и неиндифферентные. Поэтому влия-

ние добавок электролитов на ζ -потенциал и агрегативную устойчивость дисперсных систем зависит от природы и физико-химических свойств ионов, входящих в состав электролита.

Индифферентные электролиты – это электролиты, не содержащие в своем составе потенциалопределяющих ионов, они не изменяют потенциал поверхности, их влияние на ζ -потенциал в общем случае сводится к изменению плотности заряда в слое Гельмгольца и сокращению эффективной толщины двойного электрического слоя. Напротив, **неиндифферентные электролиты** содержат в своем составе потенциалопределяющие ионы и способны к интенсивному взаимодействию с поверхностью ядра мицеллы, что вызывает перестройку структуры плотной части ДЭС.

Рассмотрим влияние добавок индифферентных и неиндифферентных электролитов на ζ -потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных коллоидных растворов на примере гидрозоль хромата серебра, мицелла которого может быть записана на схеме (V).

В зависимости от природы ионов, образующих молекулы электролитов, по характеру влияния на ζ -потенциал лиофобных зольей индифферентные электролиты подразделяются на два типа.

1. Индифферентные электролиты с ионами, способными взаимодействовать с поверхностью только кулоновскими силами.

Добавка таких электролитов в дисперсные системы способствует росту плотности заряда в слое Гельмгольца q_{ads} , что вызвано адсорбцией противоионов в плотной части ДЭС и сжатием ДЭС в результате повышения ионной силы раствора (что вызывает рост κ и уменьшение $I_{3\phi}$). Это приводит к уменьшению множителей $\frac{1}{\epsilon\epsilon_0\kappa}$ и $\exp[-\kappa(\Delta - \delta)]$ в уравнении

(61), что вызывает снижение ζ -потенциала и падение агрегативной устойчивости коллоидных растворов. Для большинства гидрозольей к этому типу электролитов относятся хорошо растворимые в воде соли металлов. Например, изменение распределения потенциала для гидрозольей хромата серебра под влиянием добавки нитрата калия качественно иллюстрируют данные, приведенные на рис.7. Многовалентные ионы, например, Zn^{2+} из раствора нитрата цинка, вытесняют ионы K^+ из двойного электрического слоя мицеллы. При действии нитрата цинка на гидрозоль хромата серебра мицелла приобретает вид:



Поэтому влияние индифферентных электролитов на ζ -потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем увеличивается с ростом заряда противоионов. Качественно влияние концентрации ин-

дифферентных электролитов на ζ -потенциал мицелл лиофобных золей иллюстрируют данные рис.8, кривые 1, 2.

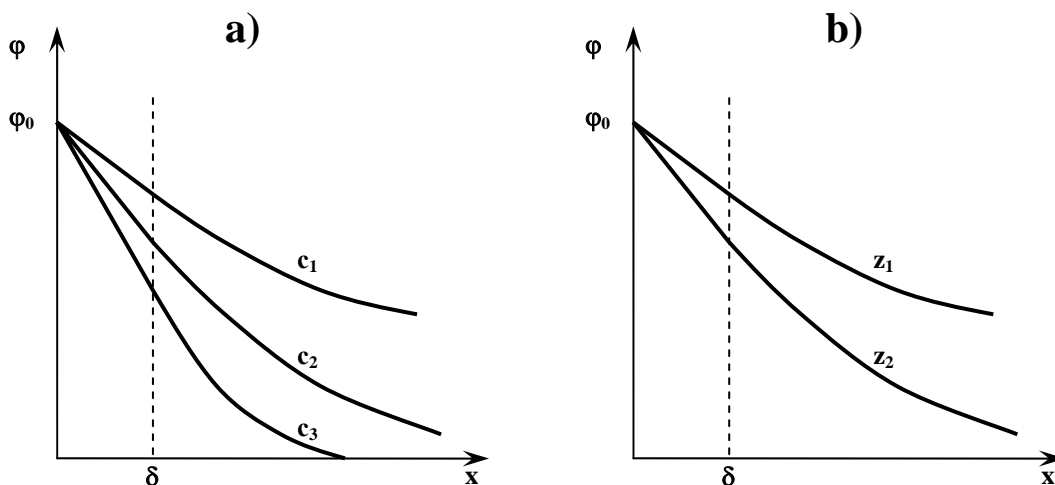


Рис.7. Влияние концентрации электролита – **a** и заряда противоиона – **b** на распределение потенциала в двойном электрическом слое. **a:** $c_1 < c_2 < c_3$; **b:** $z_1 = 1, z_2 = 2$

2. Индифферентные электролиты, содержащие ионы, способные взаимодействовать с поверхностью частицы как за счет кулоновских, так и за счет специфических взаимодействий.

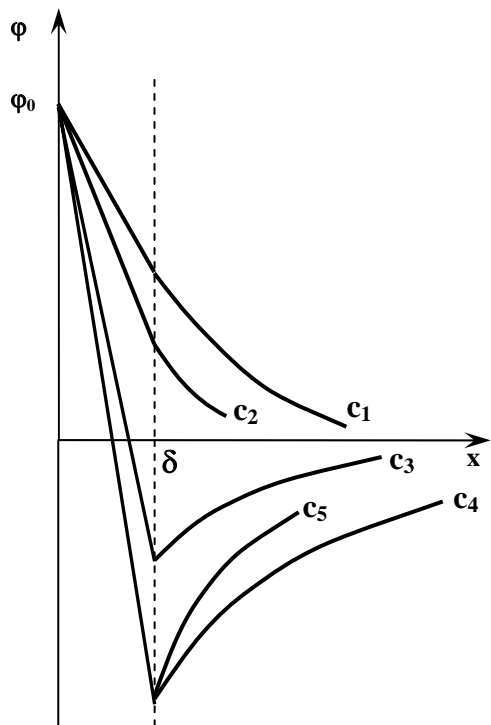


Рис.8. Влияние концентрации Th^{4+} на распределение потенциала в двойном электрическом слое: $c_1 < c_2 < \dots < c_5$

К данному типу относятся электролиты, которые содержат либо ионы малых радиусов и высоких зарядов, которые способны поляризовать поверхность ядра мицеллы, например, ионы Th^{4+} солей тория, либо ионы большого заряда и радиуса, способные легко поляризоваться в силовом поле частицы дисперсной фазы. Из теории межмолекулярных взаимодействий следует, что возможность поляризации взаимодействующих частиц вызывает интенсивное специфическое взаимодействие ионов с поверхностью, что приводит к адсорбционной перезарядке частицы золя.

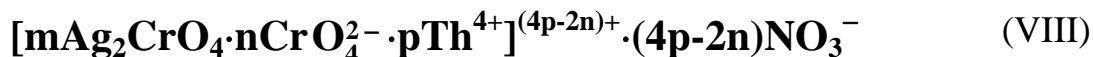
Рассмотрим действие раствора нитрата тория на мицеллу гидрозоля хромата серебра.

При низких концентрациях $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ионы Th^{4+} электролита за-

меняют ионы K^+ в плотной и диффузной частях ДЭС мицеллы:



Однако при повышении концентрации электролита в объеме раствора адсорбция ионов Th^{4+} в плотной части ДЭС вследствие интенсивных дисперсионных взаимодействий с поверхностью превышает адсорбцию потенциалобразующих ионов, в результате чего происходит адсорбционная перезарядка плотной части ДЭС, и мицелла приобретает вид:



Изменение распределения потенциала при адсорбционной перезарядке в двойном электрическом слое иллюстрирует рис.8. При определенных

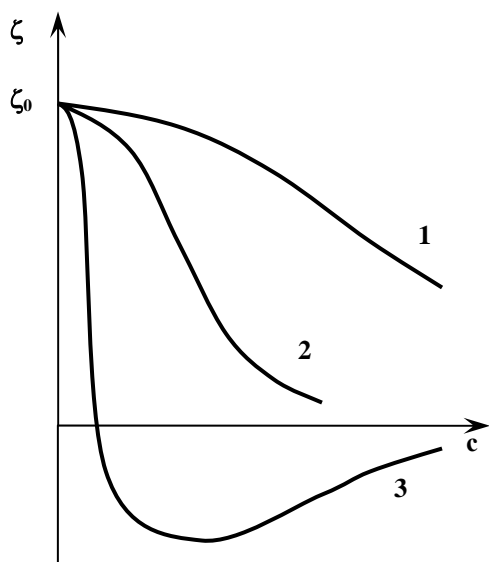


Рис.9. Влияние концентрации индифферентных электролитов на ζ - потенциал частиц лиофобных зольей. **1, 2** – индифферентные электролиты с обычными свойствами, $z_1 < z_2$; **3** – адсорбционная перезарядка частицы золя.

концентрациях нитрата тория c_4 достигается предел адсорбции ионов Th^{4+} на поверхности, и при дальнейшем повышении концентрации электролита происходит сжатие ДЭС.

Зависимость ζ -потенциала золя хромата серебра от концентрации электролита в процессе адсорбционной перезарядки показана на рис.9. Минимум на кривой **3** рис.9 отвечает концентрации, при которой достигается предел адсорбции противоионов в слое Гельмгольца. Дальнейшее повышение концентрации электролита вызывает сжатие ДЭС и снижение агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Неиндифферентные электролиты, в состав молекул которых входят потенциалобразующие ионы, способны к интенсивному взаимодействию с поверхностью дисперсной фазы лиофобных дисперсных систем, в результате чего изменяется поверхностная плотность заряда, потенциал поверхности и структура плотной части двойного электрического слоя частиц. По характеру влияния на ζ -потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных зольей неиндифферентные электролиты также делятся на два типа.

1. Неиндифферентные электролиты, содержащие ионы, одноименные с потенциалобразующими.

В области низких концентраций добавка электролитов данного типа приводит к увеличению величин адсорбции потенциалобразующих ионов

на поверхности частиц дисперсной фазы, что сопровождается ростом поверхностной плотности заряда q_s и потенциала поверхности ϕ_0 и вызывает согласно уравнению (61) увеличение ζ -потенциала мицеллы лиофобного золя и агрегативной устойчивости. При некоторых значениях концентраций электролита в растворе может быть достигнут предел адсорбции потенциалобразующих ионов на поверхности частиц, и дальнейший рост концентрации приводит к сжатию ДЭС, обусловленному увеличением ионной силы раствора (рост κ , уменьшение I_{ϕ} и множителей $\frac{1}{\epsilon\epsilon_0\kappa}$ и

$\exp[-\kappa(\Delta - \delta)]$ в уравнении (61)). Это приводит к снижению ζ -потенциала и падению агрегативной устойчивости.

В качестве примера на рис.10 а) приведены кривые распределения потенциала в двойном электрическом слое поверхности частицы гидрозоля хромата серебра при различных концентрациях K_2CrO_4 в растворе, а на рис.11 (кривая 1) - зависимость ζ -потенциала частиц данного золя от концентрации хромат-ионов. Из рис.11 следует, что ζ -потенциал частиц хромата серебра с ростом концентрации K_2CrO_4 сначала возрастает, а потом уменьшается. Максимум на кривой 1 рис.11 соответствует концентрации c_3 , при которой достигается предел адсорбции потенциалобразующих ионов на поверхности ядра мицеллы.

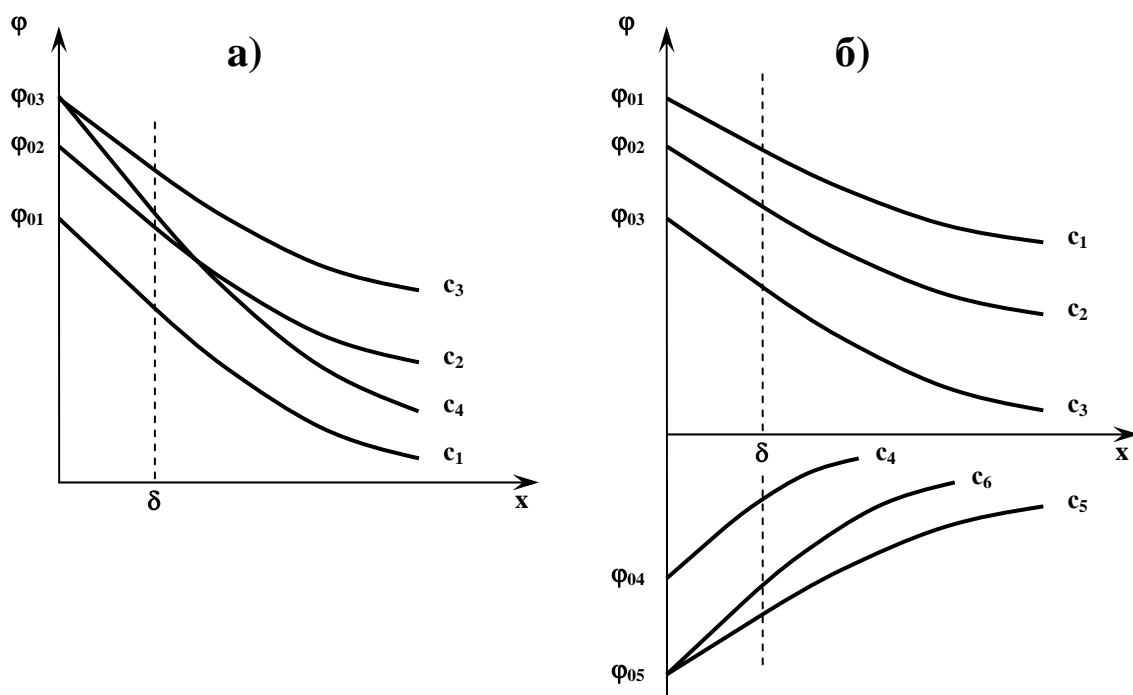


Рис.10. Влияние концентрации индифферентного электролита с одноименными – а) и разноименными – б) потенциалобразующими ионами на распределение потенциала в

двойном электрическом слое коллоидной частицы, $c_1 < c_2 < c_3 < c_4 < c_5 < c_6$.
 2. Индифферентные электролиты, содержащие ионы, разноименные с потенциалобразующими.

Особенность влияния данного типа неиндифферентных электролитов на ζ -потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных золей заключается в том, что ионы электролита способны вступать в поверхностные

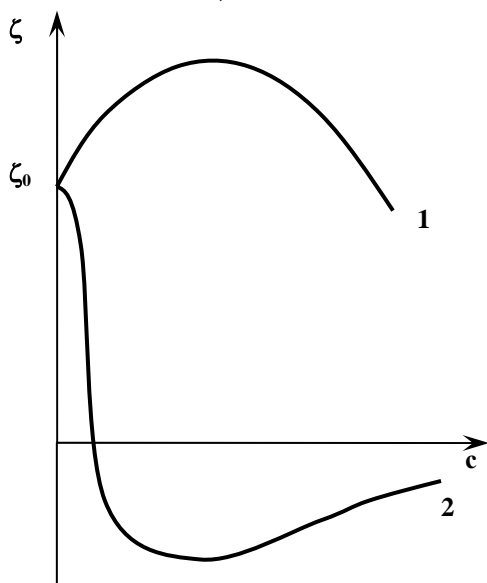
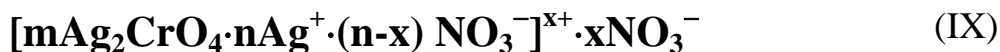


Рис. 11. Влияние концентрации неиндифферентных электролитов с одноименным – 1 и разноименным – 2 потенциалобразующим ионом на ζ -потенциал частиц лиофобных золей

химические реакции с потенциалобразующими ионами. Химическое взаимодействие сопровождается снижением поверхностной плотности заряда q_s , потенциала поверхности ϕ_0 и вызывает уменьшение ζ -потенциала частиц и агрегативной устойчивости дисперсной системы. При определенных концентрациях электролита в растворе происходит химическая перезарядка поверхности частицы, которая сопровождается перестройкой структуры ДЭС и сменой природы потенциалобразующих ионов. Дальнейшее повышение концентрации приводит к росту величин адсорбции потенциалобразующих ионов, что вызывает увеличение ζ -потенциала перезаряженной частицы мицеллы и повышение агрегативной устойчивости золя.

При некоторых значениях концентраций может быть достигнут предел адсорбции потенциалобразующих ионов, и далее наблюдается сжатие ДЭС, обусловленное увеличением ионной силы раствора.

В качестве примера на рис.10 б) приведены кривые распределения потенциала в двойном электрическом слое поверхности частицы гидрозоля хромата серебра при различных концентрациях нитрата серебра в растворе, а на рис.11(кривая 2) - зависимость ζ -потенциала частиц золя от концентрации ионов Ag^+ . Из рис.11 следует, что ζ -потенциал частиц хромата серебра с ростом концентрации электролита уменьшается. После химической перезарядки мицелла золя хромата серебра может быть записана в виде:



и далее действие электролита на перезаряженную частицу мицеллы золя аналогично влиянию неиндифферентного электролита, содержащего одноименные потенциалобразующие ионы. Минимум на кривой 2 рис.11 отвечает концентрации c_5 , при которой достигается предел адсорбции потенциалобразующих ионов 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 дисперсных фаз, так и природой ионов, составляющих молекулу электролита.

ГЛАВА III. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

III.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Электрокинетические явления описывают поведение дисперсных систем во внешнем электрическом поле. Главная особенность электрокинетических явлений заключается в том, что процессы, протекающие в электрическом поле с участием дисперсных систем, не подчиняются законам Фарадея.

Электрокинетические явления были открыты в 1808 г. Ф.Ф. Рейссом при исследованиях процесса электролиза. Так, при электролизе воды в U-образной трубке с диафрагмой из кварцевого песка было обнаружено, что при наложении электрического поля жидкость перемещалась в колено трубки с отрицательно заряженным электродом до тех пор, пока не устанавливалась определенная разность гидростатических давлений. Аналогичное явление наблюдалось в процессах осмоса веществ через полупроницаемые перегородки. Так как в отсутствие диафрагмы возникновение избыточного давления не наблюдалось, то из результатов эксперимента был сделан вывод об ионизации жидкости в присутствии частиц кварца. Явление перемещения дисперсионной среды относительно дисперсной фазы во внешнем электрическом поле получило название *электроосмоса*. В аналогичном эксперименте было открыто явление *электрофореза* – направленного перемещения частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды во внешнем электрическом поле. Явления электрофореза и электроосмоса свидетельствуют о том, что частицы дисперсных фаз имеют определенный заряд, противоположный по знаку заряду жидкости. Первые количественные исследования электроосмоса, проведенные в 1852 г. Видеманном, показали, что скорость электроосмоса v_{os} была пропорциональна силе тока I , а отношения v_{os} к I не зависели от площади сечения и толщины диафрагмы, т.е. интенсивность электрокинетических явлений определяли только физико-химические свойства дисперсной системы.

В последующие годы Квинке, а позднее Дорном были открыты и описаны явления, обратные электрофорезу и электроосмосу: потенциал оседания и потенциал течения. *Потенциалом течения* называется явление возникновения электрического потенциала при разделении дисперсионной среды от дисперсной фазы, а *потенциалом оседания* – возникновение потенциала при движении дисперсной фазы относительно дисперсионной среды. Аналогично электрофорезу и электроосмосу, потенциал течения и потенциал оседания определялись физико-химическими свойствами

ми дисперсионной среды, дисперсностью и природой частиц дисперсной фазы.

Современная теория электрокинетических явлений устанавливает взаимосвязь строения частиц дисперсных фаз в дисперсных системах и ζ -потенциала с интенсивностью проявления электрокинетических свойств дисперсных систем. Поэтому результаты исследований поведения дисперсных систем во внешнем электрическом поле, в частности, процессов электроосмоса и электрофореза, позволяют разработать методы экспериментального определения электрокинетического потенциала для различных типов дисперсных систем.

Электрокинетические явления, в первую очередь электрофорез и электроосмос, широко используются в технике, технологии, научных исследованиях. Одна из важнейших областей применения электрокинетических явлений – нанесение защитных покрытий электрофоретическим методом, который обеспечивает высокую кроющую способность, позволяет получать равномерные покрытия на деталях сложной конфигурации. Электроосмос лежит в основе технологий удаления влаги из различных объектов, методов пропитки пористых материалов. С помощью электрофореза и электроосмоса получают целый ряд медицинских препаратов, например, лимфу крови.

III.2. ЭЛЕКТРООСМОС

Явление *электроосмоса* заключается в том, что при наложении электрического поля на дисперсную систему, представляющую собой пористую диафрагму, находящуюся в жидком токопроводящем растворе, в результате образования границы скольжения заряженная дисперсионная среда с определенной скоростью перемещается в направлении электрода, который имеет заряд, совпадающий по знаку с зарядом твердой поверхности. Скорость движения дисперсионной среды служит основной количественной характеристикой электроосмоса и зависит от свойств дисперсной фазы, гидродинамических параметров дисперсионной среды и напряженности внешнего электрического поля.

Для вывода уравнения, связывающего скорость относительного движения фаз при электроосмосе, приняты следующие допущения:

- толщина двойного электрического слоя значительно меньше радиуса кривизны поверхности твердой фазы;
- слой жидкости, непосредственно прилегающий к поверхности дисперсной фазы, является неподвижным, движение жидкости в порах твердой диафрагмы протекает в ламинарном режиме и подчиняется законам классической гидродинамики;
- распределение зарядов в ДЭС твердой поверхности не зависит от внешней разности потенциалов;

– дисперсная фаза является диэлектриком.

Рис.12 иллюстрирует изменение потенциала φ и скорости течения дисперсионной среды U_{os} в порах твердой диафрагмы с изменением расстояния x от межфазной поверхности

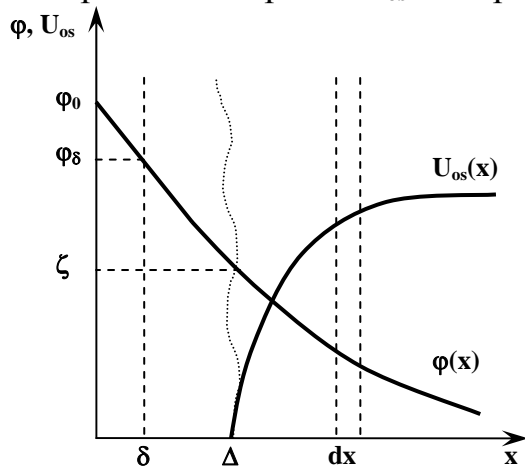


Рис.12. Изменение потенциала φ и скорости течения жидкости U_{os} с расстоянием x от поверхности капилляра пористого тела

стояния x от межфазной поверхности в процессе электроосмоса. Силы электрического поля, которые вызывают перемещение жидкости, уравновешиваются силами трения дисперсной фазы о дисперсионную среду. В стационарном состоянии результирующая сила, действующая на элементарный объем дисперсионной среды dx , равна нулю и жидкость будет перемещаться с постоянной скоростью параллельно границе скольжения.

Электрические силы, действующие на элемент объема жидкости dx в электрическом поле напряженностью H , могут быть рассчитаны из уравнения (63):

$$dF_{эл} = Hdq_s = s_x Hq dx \quad (63)$$

где dq – заряд слоя толщиной dx ; q – объемная плотность зарядов в ДЭС; s_x – поверхность слоя жидкости с координатой x .

Выражая q из уравнения Пуассона (38), получаем:

$$dF_{эл} = -s_x H \epsilon \epsilon_0 \frac{d^2 \varphi}{dx^2} dx \quad (64)$$

Силы трения частиц дисперсной фазы о дисперсионную среду $F_{тр}$ могут быть найдены из закона Ньютона:

$$F_{тр} = \eta s_x \frac{dU}{dx} \quad (65)$$

или

$$dF_{тр} = \eta s_x \frac{d^2 U}{dx^2} dx \quad (66)$$

в (65) и (66): U – скорость движения; η – вязкость дисперсионной среды.

В стационарном режиме протекания процесса будет соблюдаться равенство электрических сил и сил трения. Тогда из уравнений (64) и (66) следует, что

$$\frac{d^2 U}{dx^2} = - \frac{\epsilon \epsilon_0 H}{\eta} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} \quad (67)$$

Так как в обе части равенства (67) входят вторые производные функций U и φ по x , а коэффициент пропорциональности левой части постоя-

нен, то решение уравнения (67) сводится к определению граничных условий интегрирования.

Из рис.12 следует, что в объеме раствора при $x=\infty$ $\varphi=0$, $\frac{d\varphi}{dx}=0$, $U=U_{os}$, а на границе скольжения при $x=\Delta$ $\varphi= \zeta$, $\frac{d\varphi}{dx} = \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{\Delta}$, $U=0$.

Тогда интегрированием (67) в пределах от $x=\infty$ до $x=\Delta$ легко получить выражение, связывающее значения электрокинетического потенциала и скорости электроосмоса:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \mathbf{H}} U_{os} \quad (68)$$

Уравнение (68) называется уравнением Гельмгольца-Смолуховского, оно описывает закономерности движения дисперсионной среды при электроосмосе. Если заменить линейную скорость электроосмоса U_{os} на объемную скорость движения жидкости v_{os} , то получим:

$$\zeta = \frac{\eta v_{os} \chi}{\varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{I}} \quad (69)$$

где χ – удельная электропроводность дисперсионной среды; \mathbf{I} – сила тока.

Из выражения (69) следует, что отношение скорости электроосмоса к силе тока зависит от физико-химических характеристик дисперсных фаз и дисперсионных сред и для данной дисперсной системы есть величина постоянная, что полностью согласуется с результатами экспериментальных исследований.

Анализ уравнения Гельмгольца-Смолуховского доказывает возможность его использования для расчетов скорости электроосмоса в любых дисперсных системах, так как в уравнения (68) и (69) не входят геометрические характеристики пористой структуры дисперсной фазы. Полученные уравнения являются основой экспериментальных методов определения ζ -потенциала по скорости электроосмоса.

Ш.3. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

Явление электрофореза заключается в том, что при наложении на кинетически устойчивую дисперсную систему электрического поля заряженные частицы дисперсных фаз с определенной скоростью перемещаются в направлении электрода, который имеет заряд, противоположный по знаку заряду частиц. Линейная скорость передвижения частиц дисперсной фазы по отношению к неподвижной дисперсионной среде называется *скоростью электрофореза* и является основной количественной характеристикой процессов электрофореза. Скорость электрофореза U_{ϕ} численно равна пробегу частиц за единицу времени и зависит от свойств дисперсной

фазы, гидродинамических характеристик дисперсионной среды и напряженности электрического поля. В теории электрофореза часто используют понятие электрофоретической подвижности, которая численно равна скорости электрофореза в поле единичной напряженности. Если \mathbf{H} – напряженность внешнего электрического поля, то электрофоретическую подвижность $\mathbf{v}_{\text{эф}}$ можно найти из уравнения:

$$\mathbf{v}_{\text{эф}} = \frac{U_{\text{эф}}}{\mathbf{H}} = \frac{U_{\text{эф}} \mathbf{L}}{\mathbf{E}} \quad (70)$$

где \mathbf{E} – разность потенциалов, \mathbf{L} – расстояние между электродами.

При выводе основного уравнения теории электрофореза приняты следующие допущения:

- частицы движутся в однородном электрическом поле;
- частицы дисперсных фаз имеют произвольную форму и не проводят электрический ток;
- толщина двойного электрического слоя у поверхности частиц значительно превышает их дисперсность.

Рассмотрим движение частиц дисперсных фаз лиофобных дисперсных систем в электрическом поле заданной напряженности \mathbf{H} .

Под действием поля частица дисперсной фазы вместе с ионной оболочкой будет передвигаться к одному, а противоионы, находящиеся в объеме раствора за границей скольжения – к другому электроду. Схему движения частиц в электрическом поле иллюстрирует рис.13.

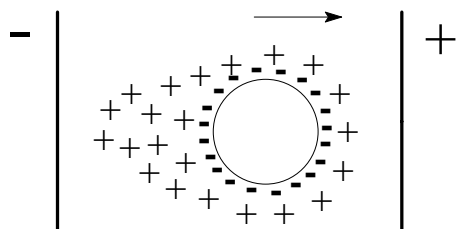


Рис.13. К расчету ξ -потенциала по скорости электрофореза

При электрофорезе направленное перемещение частиц дисперсной фазы под действием сил электрического поля $\mathbf{F}_{\text{эл}}$ уравновешивается возникающими при движении силами трения границы скольжения о дисперсионную среду $\mathbf{F}_{\text{тр}}$. При стационарном режиме протекания процесса наблюдается баланс действующих на частицу сил, т.е. $\mathbf{F}_{\text{эл}} = \mathbf{F}_{\text{тр}}$.

Силы электрических взаимодействий частиц с полем, аналогично выражению (63), могут быть рассчитаны из уравнения:

$$\mathbf{F}_{\text{эл}} = \mathbf{q}_{\Delta} \mathbf{s}_{\Delta} \mathbf{H} \quad (71),$$

а силы трения движущихся частиц о дисперсионную среду – из закона Ньютона, записанного в виде (65), с учетом того, что $\mathbf{x} = \Delta$. В уравнении (71): \mathbf{q}_{Δ} – плотность зарядов на границе скольжения, \mathbf{s}_{Δ} – поверхность границы скольжения.

Из приведенных выражений следует, что для стационарного режима проведения процесса взаимосвязь плотности зарядов q_{Δ} с скоростью движения частиц $U_{\text{эф}}$ описывает уравнение:

$$q_{\Delta} = \frac{\eta}{H} \cdot \frac{dU_{\text{эф}}}{dx} \quad (72)$$

Запишем уравнение Пуассона, связывающее потенциал в электрическом поле φ с объемной плотностью заряда ρ :

$$d\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right) = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot dx \quad (73)$$

и проинтегрируем (73) в пределах от $x=\infty$, $\varphi=0$, $\frac{d\varphi}{dx}=0$ в объеме диспер-

ной системы до $x=\Delta$, $\varphi=\zeta$, $\frac{d\varphi}{dx} = \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{\Delta}$ на границе скольжения. Компенси-

рующая плотность заряда на границе скольжения может быть найдена из соотношения (74):

$$q_{\Delta} = -\int_{\infty}^{\Delta} \rho \cdot dx \quad (74)$$

Тогда при интегрировании уравнения Пуассона с учетом (72) получаем, что

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_{\Delta} = \frac{q_{\Delta}}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{\eta}{\varepsilon\varepsilon_0 H} \cdot \frac{dU_{\text{эф}}}{dx} \quad (75)$$

Проинтегрируем выражение (75) в пределах от $x=\infty$, $\varphi=0$, $U=U_{\text{эф}}$ до $x=\Delta$, $\varphi=\zeta$, $U_{\text{эф}}=U_{\text{эф}}$, в результате чего получим уравнение, описывающее взаимосвязь ζ -потенциала со скоростью электрофореза или электрофоретической подвижностью частиц дисперсной фазы:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon\varepsilon_0 H} \cdot U_{\text{эф}} = \frac{\eta}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot v_{\text{эф}} \quad (76)$$

Уравнение (76) называется уравнением Гельмгольца-Смолуховского, оно описывает основные закономерности электрофореза. Из полученного уравнения следует, что электрофоретическая подвижность частиц дисперсной фазы зависит от гидродинамических свойств дисперсионной среды и определяется значением электрокинетического потенциала, который непосредственно связан с плотностью зарядов на границе скольжения, обуславливающей электрокинетические свойства дисперсных систем. Нужно отметить, что выражения (69) и (76), описывающие закономерности электроосмоса и электрофореза, полностью идентичны. Это доказывает общность природы всех электрокинетических явлений.

Результаты экспериментальных исследований процессов электрофореза в лиофобных дисперсных системах свидетельствуют о том, что расчетные значения электрофоретической подвижности частиц в большинстве случаев превышают экспериментально измеренные. Такое несовпадение экспериментальных и расчетных скоростей электрофореза обусловлено двумя эффектами: электрофоретическим торможением, связанным с уменьшением скорости вследствие влияния обратного потока противоионов, и релаксацией, связанной с нарушением симметрии диффузного слоя при относительном движении фаз к различным электродам. Аналогичные эффекты наблюдаются при исследованиях электропроводности растворов сильных электролитов.

Уравнения Гельмгольца-Смолуховского являются основой экспериментальных методов определения ζ -потенциала.

III.4. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ζ -ПОТЕНЦИАЛА

Для экспериментального определения электрокинетического потенциала в реальных дисперсных системах наиболее широко применяют методы, основанные на процессах электрофореза и электроосмоса.

Метод электроосмоса используется для исследования электрокинетических свойств дисперсных твердых веществ. При определении ζ -потенциала по скорости электроосмоса исследуемый пористый материал в растворе электролита помещают в виде перегородки между двумя плоскими электродами, к которым приложена высокая разность потенциалов. Скорость электроосмоса определяют по скорости перемещения жидкости в капилляре, который соединяет области раствора по обе стороны диафрагмы. Далее по уравнениям типа (68) и (69) рассчитывают ζ -потенциал поверхности твердого материала.

Электрофоретические методы определения ζ -потенциала используются при исследовании коллоидных растворов и, в частности, растворов лиофобных зольей. Электрокинетический потенциал рассчитывают по скорости движения частиц дисперсных фаз зольей, измеренной с помощью ультрамикроскопического метода или метода подвижной границы. Наиболее точные результаты в определении ζ -потенциала позволяет получить микроэлектрофоретический метод, основанный на измерении скорости движения частиц дисперсных фаз в переменном электрическом поле.

Ультрамикроскопический метод определения скорости движения частиц дисперсных фаз в дисперсных системах основан на непосредственном измерении скорости конкретных частиц, находящихся в поле ультрамикроскопа.

Наиболее широкое применение в практике электрофоретических исследований находит метод 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.

ГЛАВА IV. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

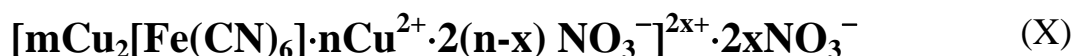
Согласно теории устойчивости дисперсных систем, *коагуляцией* называется процесс разрушения гетерогенной системы в результате межчастичных взаимодействий, агрегации и сцепления частиц с переходом дисперсной фазы в осадок. Осадок, получаемый в результате коагуляции дисперсных систем, называют гелем. Чаще всего коагуляция протекает под действием внешних факторов – изменения температуры, механических воздействий, добавки электролитов, жесткого излучения, магнитного поля и пр. Внешние воздействия вызывают разрушение стабилизирующей структуры частиц дисперсных фаз, в результате чего происходят самопроизвольные процессы, связанные с потерей устойчивости дисперсной системы. Наименьшая величина внешнего фактора, действующего на систему и вызывающего ее коагуляцию, называется *порогом коагуляции*. Коагуляция под действием добавок электролитов называется *электролитной коагуляцией*. Электролитная коагуляция имеет наибольшее значение в химии дисперсных систем и химической технологии.

IV.1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ КОАГУЛЯЦИИ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

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

- Все электролиты вызывают коагуляцию дисперсных систем.
- Минимальная концентрация электролита, вызывающая коагуляцию коллоидных систем, называется *порогом коагуляции* γ_i . Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей силой* или *коагулирующей способностью* электролита.
- В растворах электролитов коагулирующими свойствами обладает ион, который имеет заряд, противоположный по знаку заряду частиц дисперсных фаз коагулируемой дисперсной системы. Такой ион называется

коагулирующим. Например, для золя хромата серебра с отрицательным зарядом частицы, мицелла которого может быть записана в виде (V), коагулирующими будут ионы K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , а для золя гексацианоферрата меди с положительным зарядом частицы:



коагулирующей способностью будут обладать ионы Cl^- , SO_4^{2-} и т.д. Коагулирующая сила слабо зависит от природы коиона, составляющего молекулу электролита, так как коионы не способны взаимодействовать с двойным электрическим слоем мицелл и разрушать стабилизирующую структуру частиц дисперсной фазы.

- Экспериментальные исследования закономерностей электролитной коагуляции показали, что порогу коагуляции соответствует некоторое критическое значение ζ -потенциала, по абсолютной величине равное **30 мВ**, при достижении которого наблюдается разрушение дисперсной системы. Данное положение называется *правилом Гарди*. 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. Однако данное правило является приближенным и находит лишь качественное подтверждение в современных теориях устойчивости дисперсных систем.
- Коагулирующая сила электролита возрастает с увеличением заряда коагулирующего иона. Данная зависимость нашла свое выражение в *правиле Шульце-Гарди*: коагулирующая способность иона возрастает пропорционально некоторой высокой степени его заряда. Из правила Шульце-Гарди следует, что пороги коагуляции одно-, двух- и трехзарядными ионами – γ^I , γ^{II} и γ^{III} – независимо от природы частиц дисперсных фаз связаны соотношением:

$$\frac{1}{\gamma^I} : \frac{1}{\gamma^{II}} : \frac{1}{\gamma^{III}} = 1 : (20 \div 40) : (200 \div 500) \quad (77)$$

Соотношение (77) является количественным выражением правила Шульце-Гарди, оно было получено на основе обобщения результатов экспериментальных исследований закономерностей электролитной коагуляции и в настоящее время имеет надежное теоретическое обоснование. С позиций теории строения двойного электрического слоя на твердых поверхностях добавки электролитов в дисперсные системы в конечном итоге вызывает сжатие ДЭС, что приводит к разрушению стабилизирующего ионного слоя, падению ζ -потенциала ниже критической отметки и потере агрегативной устойчивости дисперсных систем. В настоящее время с использованием правила и соотношений Шульце-Гарди проводится экспери-

ментальная проверка корректности и надежности всех теорий электролитной коагуляции.

При равном заряде коагулирующих ионов коагулирующая способность увеличивается с ростом их кристаллографического радиуса. Причиной такой зависимости является различная степень сольватации ионов в растворе. С понижением кристаллографического радиуса ионов возрастает их поляризующая способность и, как следствие этого, энергии индукционного и ориентационного взаимодействий между ионом и молекулами растворителя, поэтому увеличивается степень сольватации. Сольватная оболочка препятствует участию иона в формировании двойного электрического слоя, и ионы большего радиуса и меньшей степени сольватации сильнее взаимодействуют с ДЭС.

Правило Шульце-Гарди дало возможность прогнозировать коагулирующую способность электролитов и составить *лиотропные ряды*, в которых различные ионы распределены по коагулирующей способности. Лиотропный ряд может быть записан в виде:



Положение иона в лиотропном ряду является строго определенным, однако в ряде случаев наблюдаются некоторые отклонения. Эти отклонения возникают при коагуляции коллоидных растворов ионами, вызывающими перезарядку частиц мицелл лиофобных золь, и получили название *явлений неправильных рядов*.

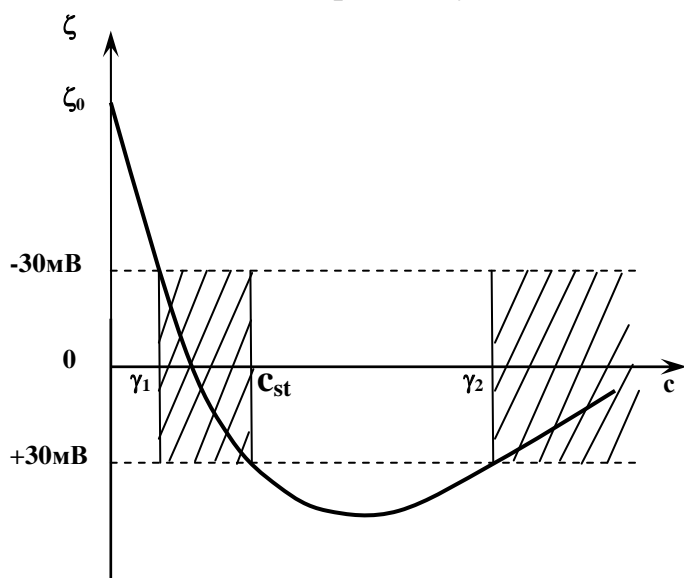


Рис. 14. Иллюстрация причин возникновения неправильных рядов при электролитной коагуляции коллоидных растворов

Так, на рис.14 приведена зависимость ζ -потенциала гидрозоля хромата серебра от концентрации нитрата тория в процессе адсорбционной перезарядки, рассмотренной выше. Согласно правилу Гарди, при достижении ζ -потенциала величины -30 мВ и концентрации иона Th^{4+} , равной γ_1 , начинается коагуляция золя. Однако коагуляция протекает с конечной скоростью. С повышением концентрации электролита выше некоторой c_{st} в результате

перезарядки система переходит в зону устойчивости. Необратимая коагуляция перезаряженного гидрозоля протекает при более высокой концентрации электролита, равной γ_2 . Очевидно, что порог коагуляции γ_2 не будет отвечать положению коагулирующего иона в лиотропном ряду. Таким об-

разом, явление неправильных рядов возникает в результате того, что коагулирующий электролит по отношению к данной дисперсной системе характеризуется двумя порогами коагуляции, наличие которых обусловлено процессом перезарядки частиц дисперсной фазы.

IV.2. КОАГУЛЯЦИЯ СМЕСЯМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

При коагуляции дисперсных систем многокомпонентными растворами различают три возможных механизма коагулирующего действия смесей электролитов: аддитивное действие, антагонизм и синергизм действия компонентов смеси. Изменение коагулирующих свойств бинарной смеси электролитов иллюстрирует рис.15.

При аддитивном действии смеси электролитов наблюдается суммирование коагулирующей способности компонентов смеси. Порог коагуляции смесями электролитов при соблюдении условия аддитивности можно найти как:

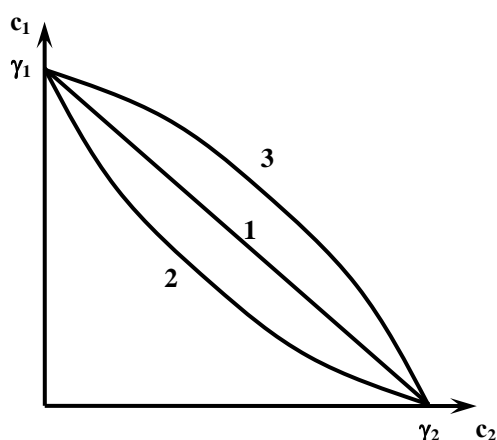


Рис. 15. Аддитивность - 1, антагонизм - 2 и синергизм - 3 коагулирующего действия смесей растворов электролитов

$$\frac{c_1}{\gamma_1} + \frac{c_2}{\gamma_2} = 1 \quad (78)$$

Аддитивным действием обладают смеси электролитов с близкими физико-химическими свойствами.

При антагонизме один из электролитов подавляет действие другого:

$$\frac{c_1}{\gamma_1} + \frac{c_2}{\gamma_2} < 1 \quad (79)$$

При синергизме добавка второго электролита усиливает коагулирующую силу смеси:

$$\frac{c_1}{\gamma_1} + \frac{c_2}{\gamma_2} > 1 \quad (80)$$

В частности, антагонизм проявляется в смесях разнозарядных ионов, например, нитратов лития и магния. Синергизм коагулирующего действия наблюдается в случае, если ионы в смеси способны образовывать комплексные соединения.

IV.3. КИНЕТИКА КОАГУЛЯЦИИ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Наряду с термодинамическими факторами устойчивости, агрегативная устойчивость лиофобных дисперсных систем зависит и от кинетических факторов, непосредственно связанных с кинетикой коагуляции. Кинетические закономерности процессов в дисперсных системах определяются скоростью броуновского движения, скоростью диффузии частиц дисперсных фаз в дисперсионной среде, эффективностью соударений между частицами и т.д. Поэтому одной из основных количественных характеристик агрегативной устойчивости дисперсных систем является скорость процессов коагуляции.

За *скорость коагуляции* принимается величина, численно равная изменению числа частиц дисперсной фазы за единицу времени. Если ν - число частиц дисперсной фазы в единице объема дисперсной системы, то скорость коагуляции r_k находят из соотношения:

$$r_k = -\frac{d\nu}{d\tau} \quad (81)$$

Скорость коагуляции определяется природой и объемными концентрациями частиц дисперсных фаз, свойствами и структурой межфазной поверхности, составом и гидродинамическими свойствами дисперсионной среды и температурой. С точки зрения теории устойчивости лиофобных дисперсных систем наибольшее значение имеет взаимосвязь скорости коагуляции и концентрации электролитов. Типичная зависимость скорости коагуляции от концентрации коагулирующего электролита представлена на рис.16.

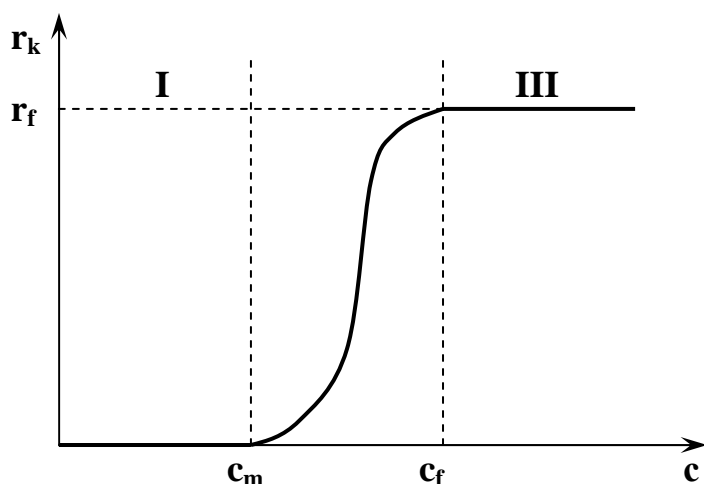


Рис.16. Зависимость скорости коагуляции лиофобных дисперсных систем r_k от концентрации коагулирующего электролита. **I**, **II**, **III** – зоны скрытой, медленной и быстрой коагуляции

Результаты экспериментальных исследований кинетических закономерностей процессов электролитной коагуляции свидетельствуют о том, что на зависимости скорости коагуляции лиофобных дисперсных систем

от концентрации электролита можно выделить три основных четко разграниченных области.

При концентрациях коагулирующего электролита ниже c_m состояние системы отвечает области устойчивости, называемой областью скрытой коагуляции. На зависимости, приведенной на рис.16, данная область соответствует зоне **I**. Область устойчивости характеризуется высоким значением энергии активации процесса коагуляции и отвечает агрегативно устойчивым дисперсным системам, в которых энергия броуновского движения частиц дисперсных фаз является недостаточной для преодоления энергетического барьера. Поэтому столкновения частиц дисперсной фазы не вызывают коагуляцию и разрушение дисперсной системы.

При концентрациях электролита, соответствующих зоне **II** зависимости рис.16, в системе происходит переход из области устойчивости в область медленной коагуляции, в которой скорость коагуляции увеличивается с ростом концентрации коагулирующего электролита. При $c > c_m$ в дисперсной системе появляются активные частицы, которые способны преодолеть энергетический барьер потенциальной кривой, и часть активных столкновений приводит к слиянию и агрегации частиц. Повышение концентрации электролита в дисперсионной среде понижает энергетический барьер и увеличивает число активных соударений между частицами дисперсных фаз, что вызывает рост скорости коагуляции.

При высоких концентрациях скорость коагуляции не зависит от концентрации электролита и остается постоянной. Данная область отвечает зоне **III** зависимости рис.16 и называется областью быстрой коагуляции. Выше некоторого критического значения c_f все столкновения между частицами дисперсных фаз становятся активными, а процесс коагуляции - неактивированным. Поэтому в области быстрой коагуляции состояние дисперсной системы зависит только от объемной концентрации частиц и их молекулярно-кинетических свойств, таких как скорость броуновского движения и скорость диффузии.

Количественному описанию кинетических закономерностей протекания процессов коагуляции в лиофобных дисперсных системах посвящены кинетические теории коагуляции.

IV.4. КИНЕТИКА БЫСТРОЙ КОАГУЛЯЦИИ. ТЕОРИЯ СМОЛУХОВСКОГО

Теория быстрой коагуляции лиофобных дисперсных систем была разработана М. Смолуховским и базируется на следующих положениях.

1. В области быстрой коагуляции все столкновения между частицами дисперсных фаз в дисперсных системах активны и приводят к взаимодействию, которое вызывает слияние ядер частиц. Критическое расстояние, на

котором осуществляется коагуляция, принимается равным сумме радиусов взаимодействующих частиц.

2. В связи с низкой вероятностью столкновений трех и более частиц, в элементарном акте коагуляции участвуют только две взаимодействующие частицы. Данная модель позволяет применить для описания кинетических закономерностей процесса процессов коагуляции лиофобных дисперсных систем теорию кинетики бимолекулярных реакций.
3. В результате протекания процесса последовательных столкновений частиц дисперсных фаз происходит укрупнение частиц до размеров, вызывающих необратимое разрушение дисперсной системы. Количество первичных частиц определенного типа, принимающих участие в образовании более крупных частиц дисперсных фаз на отдельных стадиях коагуляции, называется порядком частиц.
4. Скорость быстрой коагуляции определяется только концентрацией частиц дисперсных фаз, температурой и интенсивностью броуновского движения, которая характеризуется коэффициентом диффузии частиц дисперсных фаз в дисперсионной среде.
5. Дисперсная фаза исходной дисперсной системы считается монодисперсной, а частицы имеют сферическую форму.

Рассмотрим вывод основного уравнения теории быстрой коагуляции. Пусть в начале процесса объемная концентрация частиц дисперсной фазы равна ν , а все частицы являются первичными и характеризуются радиусом частиц, равным r , и коэффициентом диффузии D . Значения коэффициентов диффузии связаны с размером частиц законом Эйнштейна - уравнение (19).

Если выбрать одну из первичных частиц за начало координат - точку O , то общая скорость коагуляции будет определяться диффузионным потоком частиц дисперсной фазы через сферу радиуса R , равного $2r$. При расстояниях x меньших R коагуляция не происходит, а на расстояниях $x=R$ число первичных частиц равно нулю. Процесс слияния взаимодействующих частиц иллюстрирует схема, приведенная на рис.17.

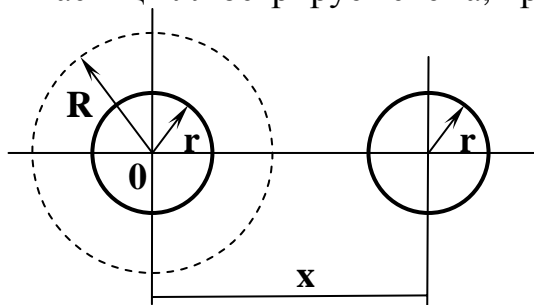


Рис.17. Схема слияния двух частиц дисперсной фазы

Так как коагуляционные взаимодействия в области быстрой коагуляции обусловлены диффузией частиц дисперсных фаз, то диффузионный поток первичных частиц, проходящий через некоторый объем дисперсионной среды, который в сферической системе координат будет отвечать объему сферы некоторого радиуса, численно равно произвольному расстоя-

нию между частицам дисперсных фаз. Согласно первому закону Фика, диффузионный поток частиц I , через сферу радиуса x , можно рассчитать из выражения (82):

$$I = D^* s \frac{dv}{dx} = 4\pi x^2 D^* \frac{dv}{dx} \quad (82)$$

где D^* - эффективный коэффициент относительной диффузии частиц.

С учетом принятых допущений, диффузионный поток частиц в области быстрой коагуляции остается постоянным, а его величина будет зависеть от концентрации и коэффициентов диффузии частиц дисперсных фаз.

Как следует из теории броуновского движения, относительное смещение двух частиц $\Delta_1 - \Delta_2$ связано с коэффициентом относительной диффузии D_{12} законом Эйнштейна-Смолуховского:

$$D_{12} = \frac{(\overline{\Delta_1 - \Delta_2})^2}{2\tau} = \frac{\overline{\Delta_1^2}}{2\tau} - \frac{2\overline{\Delta_1 \Delta_2}}{2\tau} + \frac{\overline{\Delta_2^2}}{2\tau} = D_1 + D_2 \quad (83)$$

Среднее значение произведения $\overline{\Delta_1 \Delta_2}$ равняется нулю, так как при броуновском движении для частиц равновероятны движения и навстречу, и в разные стороны. Из уравнения (83) следует, что для первичных частиц эффективный коэффициент относительной диффузии D^* равен удвоенному коэффициенту диффузии D :

$$D^* = 2D \quad (84)$$

Интегрируя выражение (81) в пределах от $x = R$, $v = 0$ до $x = \infty$, $v = v$, можно получить выражение для расчета диффузионного потока частиц I через концентрацию частиц дисперсной фазы v и расстояние, на котором происходит коагуляция частиц R :

$$I = 8\pi R D v \quad (85)$$

Уравнение (85) позволяет рассчитать число столкновений центральной частицы с другими частицами дисперсной системы за единицу времени на первичной стадии процесса коагуляции. Согласно (85), общее число таких столкновений в стационарном режиме протекания процесса будет пропорционально объемной концентрации частиц v . Тогда скорость изменения концентрации частиц дисперсной системы в ходе быстрой коагуляции r_f может быть найдена из уравнения:

$$r_f = -\frac{dv}{d\tau} = I v = 8\pi R D v^2 \quad (86)$$

Из сравнения соотношений (86) и выражения (81) для скорости коагуляции следует, что полученное уравнение представляет собой кинетическое уравнение процесса быстрой коагуляции.

С другой стороны, из теории бимолекулярных химических реакций следует, что если энергия активации процесса коагуляции равна E_k , а стерический множитель, учитывающий пространственное расположение час-

тиц дисперсной фазы при соударении, равен P , то кинетическое уравнение процесса коагуляции может быть записано в виде:

$$r_k = -\frac{dv}{d\tau} = k_k v^2 \quad (87)$$

где r_k и k_k - скорость и константа скорости процесса коагуляции.

Величина k_k определяется соотношением (88):

$$k_k = Pk_0 \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right) \quad (88)$$

где k_0 - предэкспоненциальный множитель.

Так как в процессах быстрой коагуляции все столкновения активны, т.е. $P=1$ и коагуляция протекает без энергетического барьера $E_k=0$ то из выражений (86) и (88) следует, что константа скорости процесса быстрой коагуляции k_f может быть выражена соотношением (89):

$$k_f = k_0 = 8\pi RD \quad (89)$$

и итоговое уравнение для расчета константы скорости коагуляции следует записать в виде:

$$k_k = Pk_f \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right) = 16\pi r DP \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right) \quad (90)$$

По закону Эйнштейна, выраженному уравнением (19), коэффициент диффузии обратно пропорционален радиусу диффундирующих частиц. Поэтому константа скорости быстрой коагуляции для первичных монодисперсных частиц есть величина постоянная.

Для описания зависимости концентрации частиц дисперсной фазы в ходе быстрой коагуляции от времени проинтегрируем кинетическое уравнение (86) с учетом соотношения (89). Если начальная концентрация частиц равна v_0 , при интегрировании в пределах от $\tau=0$ до $\tau=\tau$ получаем:

$$\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} = k_f \tau \quad (91)$$

или

$$v = \frac{v_0}{1 + k_f v_0 \tau} \quad (92)$$

Для описания процесса быстрой коагуляции Смолуховским было введено понятие *периода половинной коагуляции* - времени, за которое начальная концентрация частиц дисперсной фазы уменьшается в два раза. Если обозначить период половинной коагуляции как $\tau_{1/2}$, то из выражения (92) следует, что

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_f v_0} = \frac{1}{8\pi RDv_0} \quad (93)$$

Тогда уравнение (92) следует записать в виде:

$$v = \frac{v_0}{1 + \tau / \tau_{1/2}} \quad (94)$$

Если в дисперсной системе содержится n типов частиц с концентрацией каждого типа v_i , то выражение (94) остается справедливым для расчетов изменений суммарной концентрации v_Σ во времени, которая, аналогично уменьшению концентрации первичных частиц v , монотонно падает с течением времени:

$$v_\Sigma = \sum_{i=1}^n v_i = v_1 + v_2 + v_3 + \dots = \frac{v_0}{1 + \tau / \tau_{1/2}} \quad (95)$$

Этот ряд является суммой геометрической прогрессии, следовательно, расчет концентрации частиц i -того порядка следует проводить по уравнению (95):

$$v = v_0 \left[\frac{[\tau / \tau_{1/2}]^2}{1 + \tau / \tau_{1/2}} \right]^{i+1} \quad (96)$$

Уравнения (94),(96) позволяют описать зависимость концентраций частиц различных порядков в ходе быстрой коагуляции дисперсной системы от времени. Кинетические кривые процесса коагуляции для частиц различных порядков представлены на рис.18.

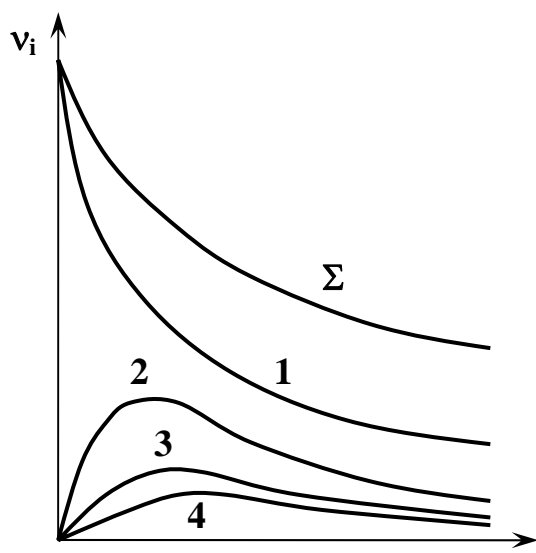


Рис.18. Изменение числа частиц различных порядков v_i от времени τ в процессе коагуляции. Σ - Суммарная концентрация частиц, 1, 2, 3, 4 - порядок частиц

Из зависимостей рис.18 следует, что суммарная концентрация и концентрация первичных частиц постоянно уменьшается со временем, а концентрации частиц высших порядков проходят через максимум, высота которого падает с ростом порядка частиц. Вид кинетических кривых рис.18

для процессов быстрой коагуляции аналогичен кинетическим кривым необратимых последовательных реакций.

Период половинной коагуляции $\tau_{1/2}$ является одним из основных кинетических характеристик процессов коагуляции. Если выразить коэффициент диффузии частиц дисперсной фазы из закона Эйнштейна, описываемого выражением (19), то преобразованием (93) легко получить уравнение для расчета $\tau_{1/2}$:

$$\tau_{1/2} = \frac{3\eta N_a}{8RTv_0} \quad (97)$$

Согласно выражению (97), период половинной коагуляции не зависит от радиуса частиц дисперсной фазы, уменьшается с ростом температуры и начальной концентрации частиц в системе, а также возрастает с повышением вязкости дисперсионной среды. Вязкость жидкостей, как правило, снижается с ростом температуры, что обуславливает резкое увеличение констант скоростей процессов коагуляции. Подобные изменения физико-химических характеристик, связанных с кинетическими факторами устойчивости, вызывает уменьшение агрегативной устойчивости лиофобных дисперсных систем с ростом температуры и концентрации частиц, а также понижением вязкости дисперсионной среды.

Теория быстрой коагуляции Смолуховского нашла надежное экспериментальное подтверждение. В дальнейших исследованиях теория быстрой коагуляции была распространена на полидисперсные системы, системы с неправильной формой частиц дисперсной фазы. Заложенные в Теорию Смолуховского положения об определяющей роли молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем в процессах коагуляции и их хорошее согласование с экспериментом является в то же время еще одним доказательством правильности основных подходов теории диффузии и броуновского движения.

Кинетические закономерности медленной коагуляции, согласно представлениям М. Смолуховского, объяснялись неполной эффективностью соударений дисперсных фаз в результате существования энергетического барьера. Для учета эффективности соударений в теории Смолуховского в уравнение (93) для расчета периода половинной коагуляции вводился коэффициент, учитывающий долю активных соударений. Однако, данный подход не дал возможности получить результаты, подтверждаемые экспериментально. Более совершенная теория процессов медленной коагуляции была разработана Н.А. Фуксом.

IV.5. КИНЕТИКА МЕДЛЕННОЙ КОАГУЛЯЦИИ. ТЕОРИЯ ФУКСА

Теория медленной коагуляции Фукса в начальном варианте описывала процессы коагуляции аэрозолей. Данная теория основана на допущениях, близких к допущениям теории быстрой коагуляции. Кроме того, в теории Фукса проведен учет энергетических изменений, сопровождающих коагуляцию дисперсных систем. Для этого при кинетическом описании процесса учитывается величина энергетического барьера коагуляции. С этой целью в выражение для расчета диффузионного потока частиц дисперсных фаз вводится слагаемое, описывающее крутизну потенциальной кривой взаимодействующих частиц:

$$I = 4\pi x^2 \left(D^* \frac{dv}{dx} + \frac{v}{6\pi\eta RN_a} \frac{dE(x)}{dx} \right) \quad (98)$$

Первое слагаемое в скобках уравнения (98) характеризует диффузионный поток в отсутствие силового поля взаимодействующих частиц и отвечает выражению (82). Физический смысл второго слагаемого заключается в том, что диффузионный поток, проходящий через потенциальный барьер, прямо пропорционален отношению концентрации дисперсной фазы к гидродинамическому сопротивлению дисперсионной среды и определяется крутизной барьера с $dE(x) < 0$ или ямы с $dE(x) > 0$.

Интегрирование уравнения (98) приводит к достаточно сложному выражению, которое может быть преобразовано к виду (99):

$$W = \frac{1}{2k_f r} \exp\left(\frac{E_k}{RT}\right) = \frac{r_f}{r_k} \quad (99)$$

где E_k - энергетический барьер коагуляции, k_f - константа скорости процесса быстрой коагуляции соотношения (87)

Величина W уравнения (99) называется коэффициентом замедления коагуляции или фактором устойчивости дисперсной системы. Коэффициент замедления показывает, во сколько раз скорость реальной коагуляции r_k меньше скорости быстрой коагуляции r_f . Из результатов решения кинетического уравнения и выражения (99) следует, что фактор устойчивости резко возрастает с увеличением высоты энергетического барьера E_k , толщины стабилизирующего слоя и с уменьшением радиуса частиц дисперсной фазы r .

Теория Фукса теоретически обосновала линейный характер зависимостей коэффициентов замедления от концентрации коагулирующего электролита в логарифмических координатах, а также соотношения скоростей процессов коагуляции ионами различного заряда, доказанные экспериментально. Пример зависимости коэффициента замедления $\ln W$ от $\ln c$ приведен на рис.19. По теории Фукса, в области быстрой коагуляции

фактор устойчивости W может быть меньше единицы (горизонтальный

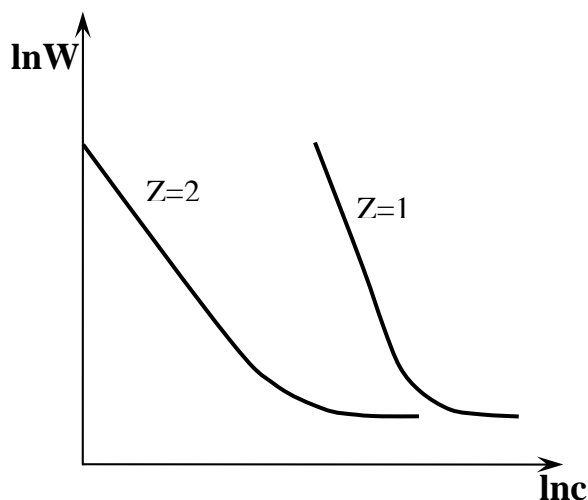


Рис. 19. Теоретическая зависимость фактора устойчивости W от концентрации коагулирующего электролита c , рассчитанная из теории Фукса

участок зависимости). Физический смысл данного результата соответствует тому, что скорость коагуляции в силовом поле с градиентом $dE_k/dx > 0$ оказывается даже большей, чем в процессах быстрой коагуляции при отсутствии поля, наблюдаемой в реальных дисперсных системах.

Теории Смолуховского и Фукса являются основными подходами к описанию кинетических закономерностей коагуляции лиофобных дисперсных систем, раскрывают роль кинетических факторов устойчивости и являются необходимым этапом в разработке общих

представлений теории устойчивости и коагуляции дисперсных систем.

IV.6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Согласно законам классической термодинамики, термодинамически устойчивым дисперсным системам должны отвечать следующие соотношения между изменениями энтальпии $\Delta_f H$ и энтропии $\Delta_f S$ образования:

$$\Delta_f H - T\Delta_f S < 0 \text{ и } \Delta_f H < T\Delta_f S \quad (100)$$

Изменение энтальпии непосредственно связаны с энергетическими изменениями в поверхностных слоях дисперсных фаз гетерогенных систем и являются основной количественной характеристикой энергии поверхности. Энергия поверхностных слоев частиц дисперсных фаз всегда имеет конечные значения и в процессе образования дисперсной системы компенсируется энтропийной составляющей энергии Гиббса, вклад которой может быть значителен только для систем, частицы дисперсных фаз которых способны к интенсивному броуновскому движению в дисперсионной среде. Поэтому из всего многообразия свободнодисперсных гетерогенных систем условию термодинамической устойчивости отвечают лишь ультрамикрогетерогенные системы или золи.

Принципиальную возможность образования и существования термодинамически устойчивых дисперсных систем была обоснована Фольмером. Рассматривая закономерности процессов, протекающих в дисперсных системах с использованием уравнения Кельвина (Томсона), описывающего взаимосвязь реакционной способности и дисперсности вещества, Фольмер

показал, что при низких значениях поверхностной энергии в системе должен соблюдаться нормальный закон распределения частиц по размерам с максимумом, приходящимся на ультрамикрорегетерогенную область дисперсности, а условие термодинамической агрегативной устойчивости может быть записано в виде:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial s}\right)_{\sigma} \leq 0 \text{ и } \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial r}\right)_{\sigma} \geq 0 \quad (101)$$

Соотношения (101) показывают, что энергия Гиббса образования дисперсной системы не может увеличиваться с ростом межфазной поверхности или с уменьшением размера частиц дисперсной фазы. Межфазная поверхность может самопроизвольно возрасти только в том случае, если поверхностная энергия будет компенсироваться увеличением энтропийной составляющей. Данное явление получило название самопроизвольного диспергирования. Самопроизвольное диспергирование аналогично процессам растворения веществ при образовании истинных растворов и является основным методом получения устойчивых дисперсных систем.

Если лиофильные системы образуются самопроизвольно и термодинамически устойчивы, то устойчивые лиофобные дисперсные системы невозможно получить без применения стабилизаторов. Стабилизаторы не только понижают избыточную энергию межфазной поверхности, но и значительно увеличивают энтропийную составляющую энергии Гиббса, которая компенсирует остаточную поверхностную энергию дисперсных фаз. По условиям устойчивости, лиофобные дисперсные системы не могут образовываться самопроизвольно, но способны самопроизвольно диспергироваться после коагуляции.

Вклад энтропийной составляющей в количественные характеристики термодинамической агрегативной устойчивости дисперсных систем можно рассчитать, если рассмотреть самопроизвольное диспергирование лиофобной системы по аналогии с процессами образования истинных растворов. В общем случае решение такой задачи является достаточно сложным, так как при проведении термодинамических расчетов в дисперсных системах необходимо учитывать структуру поверхностных слоев, которые состоят из молекул, ионов, поверхностно активных веществ, принимающих самостоятельное участие в тепловом движении. Наиболее просто расчет энтропийной составляющей энергии Гиббса проводится для мицеллярных систем, на поверхности частиц дисперсных фаз в которых существуют стабилизирующий двойной электрический слой с подвижными противоионами. Тогда мицеллы лиофобных зелей можно рассматривать как молекулы полиэлектролитов и рассчитывать энтропию дисперсной системы $\Delta_f S$ аналогично энтропии растворов электролитов:

$$\Delta_f S = -n_1 R \ln a_1 - n_2 R \ln a_2 = -n_1 R \ln a_1 - \nu n_2 R \ln \frac{M_1 m_{\pm} \gamma_{\pm}}{1000} \quad (102)$$

где n_1, n_2 - количество молей дисперсионной среды и число частиц дисперсной фазы, выраженное в условных молях; a_1, a_2 - активность дисперсионной среды и дисперсной фазы; m_{\pm} - среднеионная моляльность дисперсной фазы; γ_{\pm} - среднеионный коэффициент активности дисперсной фазы; ν - стехиометрический коэффициент диссоциирующей частицы, зависящий от числа способных к диссоциации функциональных поверхностных групп и степени их диссоциации; M_1 - молекулярная масса растворителя.

Так как процессы получения лиофобных дисперсных систем проводят в разбавленных растворах, то при низкой концентрации дисперсной фазы $a_1 \rightarrow 1$ и вклад первого слагаемого уравнения (102) в общую энтропию системы будет незначительным. Кроме того, для ионостабилизированных систем с большим числом противоионов можно принять, что средняя ионная моляльность m_{\pm} связана с моляльностью частиц дисперсной фазы выражением (103):

$$m_{\pm} = \nu m = \frac{\nu n}{N_a} \quad (103)$$

где n - число частиц в 1000 г дисперсионной среды.

С учетом сделанных допущений уравнение (102) следует записать в виде:

$$\Delta_f S = -\nu n_2 R \ln \frac{M_1 \nu n \gamma_{\pm}}{1000 N_a} \quad (104)$$

Энергия Гиббса процесса смешения, которую можно рассматривать как характеристику термодинамической агрегативной устойчивости дисперсных систем, будет равна сумме поверхностной энергии частиц и энтропийной составляющей. Тогда энергию Гиббса $\Delta_f G$ образования дисперсной системы с шарообразными частицами дисперсной фазы радиуса r можно рассчитать из уравнения:

$$\Delta_f G = 4\pi N_a \sigma r^2 + \nu R T \ln \frac{M_1 \nu n \gamma_{\pm}}{1000 N_a} \quad (105)$$

Величина $\Delta_f G$, рассчитанная по выражению (105), отнесена к условному молю частиц дисперсной фазы.

Из уравнения (105) следует, что достижение условия самопроизвольности протекания процесса диспергирования возможно только в случае полной компенсации поверхностной энергии дисперсной фазы энтропийной составляющей. Тогда критическое значение поверхностной энергии $\sigma_{кр}$, выше которого дисперсная система теряет термодинамическую устойчивость, может быть найдено из выражения:

$$\sigma_{\text{кр}} = -\frac{\nu kT}{4\pi r^2} \ln \frac{M_1 \nu n \gamma_{\pm}}{1000 N_a} \quad (106)$$

где k – постоянная Больцмана

Уравнение (106) позволяет выявить основные критерии, способствующие самопроизвольному образованию термодинамически устойчивых лиофобных дисперсных систем. Согласно полученному уравнению, критическая поверхностная энергия увеличивается с ростом стехиометрического коэффициента диссоциирующей частицы ν , уменьшением радиуса частиц дисперсной фазы r и их концентрации в дисперсной системе n . Поэтому при стабилизации лиофобных дисперсных систем необходимо обеспечивать высокую концентрацию способных к диссоциации поверхностных групп, что может быть достигнуто максимальной адсорбцией ионов электролитов.

Кроме того, при выборе стабилизирующих электролитов для формирования двойного электрического слоя на поверхности частиц следует использовать электролиты, содержащие однозарядные противоионы, с которыми частица золя имеет максимальный стехиометрический коэффициент. При соблюдении условий эффективной стабилизации критическое значение поверхностной энергии частиц дисперсных фаз лиофобных дисперсных систем может достигать десятков и более мДж/м².

Необходимо отметить, что устойчивая лиофобная система соответствует минимуму потенциальной кривой, который отвечает коагуляции на дальних расстояниях при взаимодействии частиц дисперсной фазы через прослойки дисперсионной среды. Подобные кривые более подробно будут описаны позднее в разделе IV.8. теории ДЛФО. Характерной особенностью таких систем является возможность изотермической перегонки, связанной с самопроизвольным увеличением размеров крупных частиц за счет растворения наиболее высокодисперсных частиц.

Таким образом, термодинамическая агрегативная устойчивость лиофобных дисперсных систем может быть достигнута формированием на поверхности частиц дисперсных фаз стабилизирующих ионных слоев, способных понижать избыточную поверхностную энергию и увеличивать вклад энтропийной составляющей энергии Гиббса образования дисперсной системы выше некоторых критических значений.

IV.7. РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ КАК ОСНОВНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УСТОЙЧИВОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Энергетические характеристики устойчивости дисперсных систем непосредственно связаны с природой межчастичных взаимодействий. Особенность лиофобных дисперсных систем заключается в том, что взаимодействия между частицами дисперсных фаз в этих системах происходят через прослойки жидкости, возникающие в результате перекрывания ста-

билизирующих поверхностных слоев, образованных по ионному, адсорбционному или адсорбционно-сольватному механизмам. Межчастичные прослойки представляют собой области конечной толщины, в которых действуют поверхностные силы и происходит перестройка структуры дисперсионной среды.

Модель взаимодействия между частицами дисперсных фаз в дисперсной системе с образованием прослойки толщиной h иллюстрирует рис. 20.

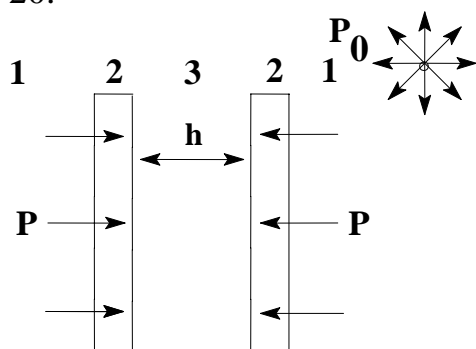


Рис.20. Возникновение расклинивающего давления в дисперсных системах. 1 - дисперсионная среда; 2 - дисперсная фаза; 3 - прослойка жидкости между частицами толщиной h ; P_0 - гидростатическое давление в фазе, P - давление на межчастичную прослойку жидкости

Концентрации, изменения энергий Гиббса и энтропий компонентов дисперсной системы в межчастичной прослойке отличаются от тех же характеристик в дисперсионной среде за пределами области действия поверхностных сил. Поэтому избыточные термодинамические функции межчастичной прослойки будут зависеть также и от ее толщины h . Так, выражение для расчета энергии Гиббса подобной дисперсной системы следует записать в виде:

$$dG = -SdT + (\sigma_{12} + \sigma_{23})ds + \sum_i \mu_i dn_i + \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T, n_i, s} dh \quad (107)$$

где σ_{12} и σ_{23} - поверхностные энергии взаимодействующих частиц дисперсионной среды и дисперсной фазы, и дисперсной фазы и прослойки жидкости.

Последнее слагаемое уравнения (107) учитывает энергетические затраты на изменение толщины прослойки жидкости. Обозначив составляющую энергии Гиббса, отвечающую изменению толщины единицы площади прослойки $dG(h)$, выражение (80) можно записать в виде (108):

$$dG = -SdT + (\sigma_{12} + \sigma_{23})ds + \sum_i \mu_i dn_i + sdG(h) \quad (108)$$

При малом изменении толщины прослойки должно выполняться равенство:

$$dG(h) = -P(h)dh \quad (109)$$

где $P(h)$ - это *расклинивающее давление*, которое следует приложить к межчастичной прослойке, чтобы сохранить или изменить ее равновесную толщину в термодинамически равновесном процессе.

В теории дисперсных систем *расклинивающим* называется *давление*, избыточное по сравнению с гидростатическим давлением в той фазе,

частью которой является межчастичная прослойка. Из определения расклинивающего давления и уравнений (107)-(109) следует, что

$$P(h) = P - P_0 = - \frac{1}{s} \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T, n_i, s} \quad (110)$$

где P и P_0 - давление в прослойке жидкости между частицами дисперсной фазы и гидростатическое давление в системе.

Понятие расклинивающего давления введено Б. В. Дерягиным. Однако термодинамическая теория не раскрывает физической сути расклинивающего давления. Тем не менее, существование расклинивающего давления было доказано опытами с прослойками жидкости между листочками слюды, смачивающими пленками между твердыми пластинами, а также при изучении равновесного состояния свободных пленок между пузырьками газа. Позднее для раскрытия физического смысла расклинивающего давления были построены другие математические модели.

Расклинивающее давление представляет собой общий параметр, учитывающий как силы отталкивания, так и силы притяжения, действующие в прослойке жидкости. Поэтому расклинивающее давление может быть как положительным и вызывать увеличение толщины прослойки, так и отрицательным, снижающим ее толщину. Положительному расклинивающему давлению соответствует уменьшение энергии Гиббса всей системы в целом.

Интегрированием уравнения (109) можно получить выражение для расчета работы $\Delta W(h)$ и изменения энергии Гиббса $\Delta G(h)$, характеризующее изменение толщины прослойки жидкости или пленки через расклинивающее давление:

$$\Delta W(h) = -dG(h) = \int_{h_1}^{h_2} P(h) dh \quad (111)$$

Из уравнения (111) следует, что термодинамические характеристики процессов в прослойках жидкости или тонких пленках можно определить, зная зависимость расклинивающего давления от толщины слоя.

Расклинивающее давление имеет осмотическую природу. По аналогии с процессом осмоса через полупроницаемые перегородки, разность химических потенциалов дисперсионной среды в тонкой пленке или прослойке жидкости и объеме дисперсной системы компенсируется избыточным давлением. В этом случае расклинивающее давление можно выразить соотношением:

$$P(h) = - \frac{RT}{V_m} \ln a_1 = - \frac{RT}{V_m} \ln \frac{P}{P_s} \quad (112)$$

где a_1 – активность растворителя, V_m - парциальный мольный объем растворителя, P и P_s давление насыщенных паров растворителя, находящегося в пленке и объеме дисперсионной среды соответственно.

В зависимости от природы межчастичных взаимодействий в дисперсных системах различают несколько составляющих расклинивающего давления:

- молекулярную, обусловленную действием сил неспецифических межмолекулярных взаимодействий;
- электростатическую, обусловленную взаимодействием диффузных частей двойных электрических слоев частиц дисперсной фазы;
- структурную, обусловленную изменением структуры дисперсионной среды при перекрывании сольватных слоев межфазных поверхностей;
- адсорбционную, связанную с градиентом концентрации адсорбата в адсорбционном объеме границы раздела фаз;
- стерическую, связанную с перекрыванием адсорбционных слоев ПАВ, полимеров, полиэлектролитов и т.д.

К настоящему времени разработаны объективные методы расчета только молекулярной и электростатической составляющих расклинивающего давления.

Расклинивающее давление является одной из важнейших характеристик взаимодействий в лиофобных дисперсных системах. Возникновение расклинивающего давления в прослойках дисперсионной среды между частицами дисперсных фаз необходимо учитывать при разработке теорий устойчивости и коагуляции дисперсных систем.

IV.8. ТЕОРИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ГИДРОФОБНЫХ КОЛЛОИДОВ ДЕРЯГИНА-ЛАНДАУ-ФЕРВЕЯ-ОВЕРБЕКА (ДЛФО)

IV.8.1. Основные положения теории ДЛФО

Теория ДЛФО позволила разработать количественные подходы к решению проблемы устойчивости и коагуляции лиофобных дисперсных систем. В теории ДЛФО процессы взаимодействия частиц дисперсных фаз коллоидных растворов рассматриваются с энергетических позиций как результат совместного действия сил межмолекулярного притяжения и электростатических сил отталкивания заряженных частиц.

Данная теория была создана Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау. Аналогичная разработка, которая была проведена независимым путем и привела к подобным результатам, была осуществлена Фервеем и Овербеком. Поэтому современная теория устойчивости, обобщающая представления об энергетике взаимодействий в лиофобных дисперсных системах, сокращенно называется ДЛФО.

Теория ДЛФО базируется на следующих основных положениях.

1. В результате межчастичных взаимодействий в прослойках жидкости, разделяющих частицы дисперсных фаз, возникает расклинивающее давление, определяющее агрегативную устойчивость лиофобной дисперсной системы. Величина расклинивающего давления непосредственно связана с потенциальной энергией парного взаимодействия частиц дисперсных фаз.
2. Суммарная энергия парного взаимодействия определяется природой дисперсионной среды, структурой и физико-химическими свойствами межфазной поверхности, и может быть найдена как сумма энергий притяжения и отталкивания частиц дисперсных фаз. В зависимости от соотношения энергий межчастичных взаимодействий расклинивающее давление может быть как положительным, так и отрицательным. Положительные значения расклинивающего давления соответствуют условию существования агрегативно устойчивых дисперсных систем. При отрицательном расклинивающем давлении между частицами преобладают энергии притяжения, что вызывает протекание самопроизвольных процессов коагуляции.
3. Энергии притяжения частиц определяются энергией межмолекулярного взаимодействия дисперсных фаз. Наибольший вклад в энергии притяжения вносят силы дисперсионных взаимодействий.
4. Энергии отталкивания возникают в результате электростатического взаимодействия одинаково заряженных ионных оболочек частиц дисперсных фаз. Величина энергии отталкивания зависит от плотности зарядов и потенциала поверхности частиц, а также эффективной толщины двойного электрического слоя.
5. Распределение частиц дисперсной фазы по объему устойчивой дисперсной системы определяется барометрическим законом и закономерностями седиментационно-диффузионного равновесия.
6. Распределение потенциала в двойном электрическом слое частиц дисперсной фазы лиофобных дисперсных систем описывается с позиций адсорбционной теории Штерна.

Теория ДЛФО позволила получить уравнения для проведения расчетов энергий взаимодействия частиц в лиофобных дисперсных системах, с единых позиций интерпретировать основные закономерности электролитной коагуляции коллоидных растворов, разработать теоретические основы методов регулирования агрегативной устойчивости дисперсных систем.

IV.8.2. Электростатическая составляющая расклинивающего давления и энергия отталкивания частиц дисперсных фаз в теории ДЛФО

Явления, связанные с возникновением расклинивающего давления в лиофобных дисперсных системах, можно представить следующим образом. Частицы дисперсных фаз в коллоидных растворах окружены стабилизирующими ионными слоями, поэтому их сближение в результате броуновского движения сопровождается перекрыванием диффузных частей двойных электрических слоев мицелл зольей. При коагуляции дисперсной системы должно произойти сближение и слияние ядер мицелл, для чего необходимо преодолеть отталкивание ионных оболочек в области перекрывания диффузных частей ДЭС частиц. Силы, возникающие при перекрывании ионных слоев, определяют отталкивание частиц и связаны с электростатической составляющей расклинивающего давления, возникающего в прослойке жидкости между частицами дисперсных фаз в дисперсных системах. Образование области перекрывания диффузных слоев ДЭС мицелл лиофобных зольей иллюстрирует схема, приведенная на рис.21.

Рассмотрим количественную интерпретацию энергии отталкивания на основе расклинивающего давления, принятую в теории ДЛФО, на примере наиболее простой математической модели, которая описывает взаимодействие плоских поверхностей или поверхностей, обладающих малой кривизной.

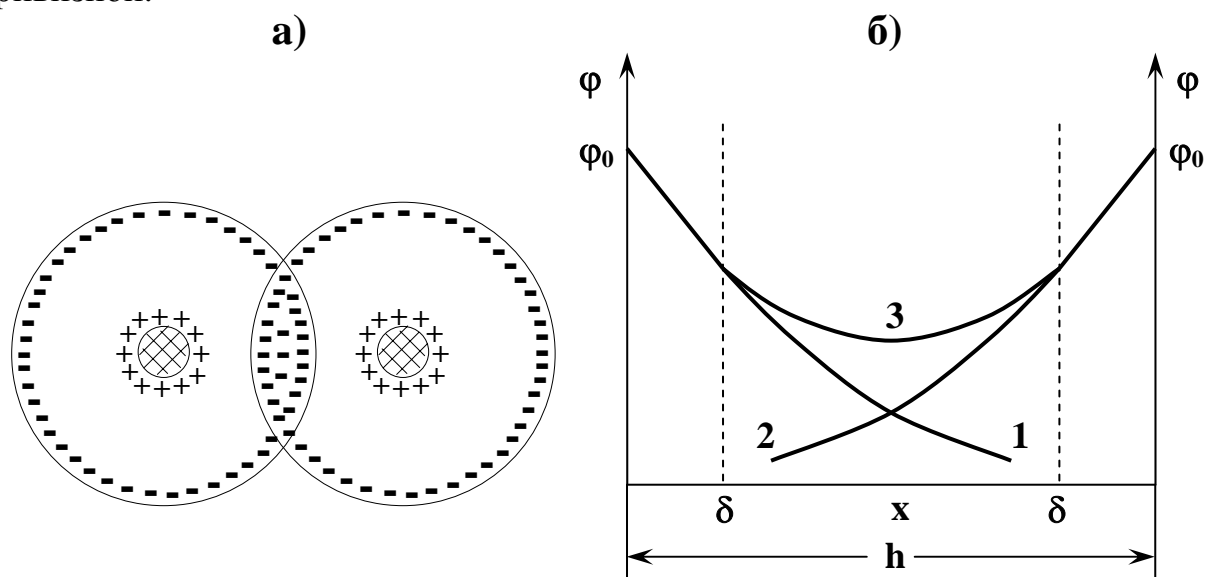


Рис.21. а) перекрывание диффузных частей двойных электрических слоев; б) изменение электрического потенциала в слое жидкости между частицами дисперсной фазы коллоидных растворов. **1, 2** – распределение потенциала в диффузной части ДЭС изолированных частиц; **3** – распределение потенциала в прослойке жидкости, соответствующей области перекрывания ДЭС

Пусть в растворе электролита конечной концентрации c_0 происходит сближение пластин бесконечно большой площади, на поверхности которых сформирован двойной электрический слой, характеризующийся по-

тенциалом поверхности φ_0 , потенциалом в слое Гельмгольца φ_8 и эффективной толщиной l_{φ} . Изменение потенциала происходящее при перекрытии диффузных частей ДЭС как пластин показано на рис.17. При соблюдении принципа суперпозиции электрический потенциал в любой точке области перекрытия равняется сумме потенциалов в диффузных частях ДЭС пластин, а минимальное значение потенциала будет соответствовать середине области перекрытия. Если h - расстояние между пластинами, то условию минимума будут отвечать соотношения (113):

$$x = \frac{h}{2}; \varphi = 2\varphi_{h/2}; \frac{\partial\varphi}{\partial x} = 0 \quad (113)$$

Наличие потенциала в поле между пластинами вызывает их взаимное отталкивание и возникновение расклинивающего давления $P(h)$ в прослойке жидкости. Поэтому для удержания пластин на расстоянии h необходимо приложить к ним внешнее давление P , противоположное по знаку расклинивающему. В состоянии равновесия

$$\frac{\partial P(h)}{\partial x} + q \frac{\partial\varphi}{\partial x} = 0 \quad (114)$$

Напомним, что уравнение Пуассона в случае плоской поверхности и низких потенциалов можно записать в виде аналогично уравнению (46):

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = \kappa^2\varphi \quad (115)$$

Сопоставляя (115) с уравнением (38), можно получить выражение для расчета объемной плотности заряда q :

$$q = -\varepsilon\varepsilon_0\kappa^2\varphi \quad (116)$$

Интегрируя уравнение (114) с учетом (116), легко получить выражение для расчета электростатической составляющей расклинивающего давления $P(h)$:

$$P(h) = - \int_0^{2\varphi_{h/2}} q d\varphi = \int_0^{2\varphi_{h/2}} \varepsilon\varepsilon_0\kappa^2\varphi d\varphi \quad (117)$$

Как следует из уравнения (117), численные значения расклинивающего давления зависят от характеристик двойного электрического слоя: параметра κ и потенциала ДЭС при $x=h/2$.

Для выяснения природы электростатической составляющей расклинивающего давления выразим κ из уравнения (43) теории Штерна, в результате чего выражение (117) преобразуется к виду (118):

$$P(h) = \left(\frac{2Fz\varphi_{h/2}}{RT} \right)^2 c_0 RT = i c_0 RT \quad (118)$$

Уравнение (118) аналогично уравнению для расчета осмотического давления, причем коэффициент i , также как и изотонический коэффициент Вант-Гоффа растворов электролитов, зависит от строения и свойств дисперсной системы. Уравнение (118) подтверждает положение о том, что расклинивающее давление имеет осмотическую природу, обусловленную тем, что раствор переходит в межчастичную прослойку в результате возникновения избыточного давления, связанного с различной концентрацией ионов в объеме дисперсионной среды и диффузной части ДЭС.

Энергия отталкивания E_{rep} частиц дисперсной фазы соответствует работе по удалению пластин с расстояния $h=2x$ в объем дисперсионной среды с $x=\infty$. Выражая величину расклинивающего давления $P(h)$ из (117), величину E_{rep} можно рассчитать из уравнения (119):

$$E_{rep} = \int_h^{\infty} P(h) dh = \int_h^{\infty} 2\varepsilon\varepsilon_0 \kappa^2 \varphi_x^2 dx \quad (119)$$

Если x значительно превышает толщину слоя Гельмгольца δ , то значения φ_x можно выразить через потенциал границы плотной и диффузной частей ДЭС φ_δ .

Из теории Штерна следует, что при низких значениях потенциалов поверхности значения φ_x можно рассчитать из (55), а при высоких потенциалах и больших расстояниях от границы раздела фаз - из (58). При соблюдении условия $x \gg \delta$ выражения (55), (58) следует записать в виде:

$$\varphi_x = \varphi_\delta \exp(-\kappa x) \quad (120)$$

$$\varphi_x = \frac{4RT}{zF} \gamma_\delta \exp(-\kappa x) \quad (121)$$

Тогда интегрированием (119) с учетом (120) и (121) легко получить уравнения для расчета энергии отталкивания в области низких (122) и высоких (123) потенциалов:

$$E_{rep} = 2\varepsilon\varepsilon_0 \kappa \varphi_\delta^2 \exp(-\kappa x) \quad (122)$$

$$E_{rep} = \frac{64c_0 RT}{\kappa} \gamma_\delta^2 \exp(-\kappa x) \quad (123)$$

Как следует из уравнений (122), (123) энергия отталкивания между частицами дисперсных фаз возрастает с уменьшением межчастичных расстояний и сложным образом зависит от параметров двойного электрического слоя межфазной поверхности. В частности, зависимость энергии отталкивания частиц дисперсной фазы от межчастичного расстояния представлена на рис.22, кривая 1.

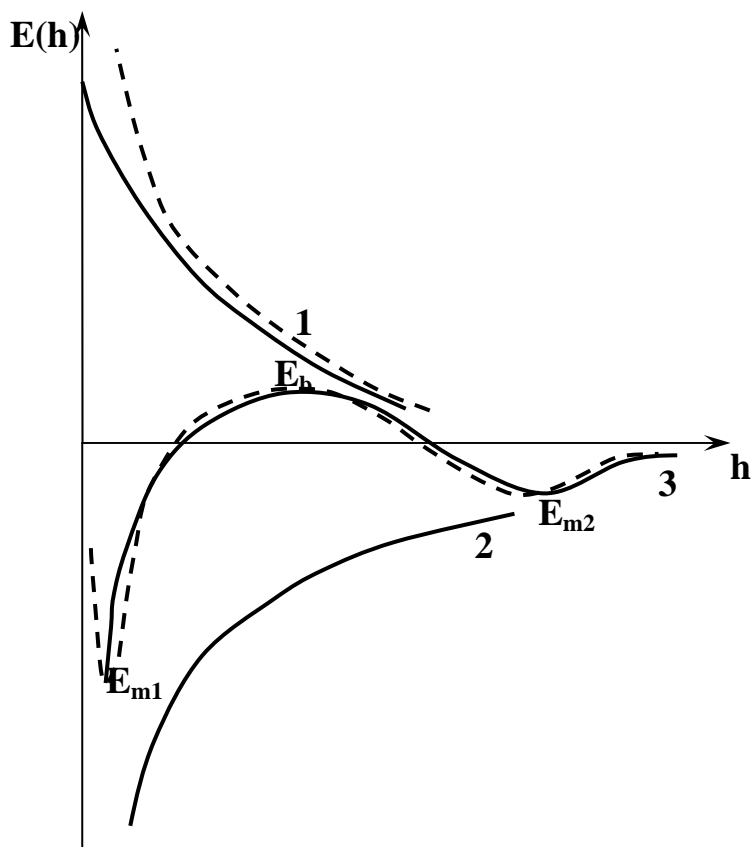


Рис.22. Зависимости энергии электростатического отталкивания – 1, энергии притяжения – 2 и суммарной энергии взаимодействия частиц дисперсной фазы – 3 в коллоидных растворах от расстояния, рассчитанные из основных уравнений теории ДЛФО. Сплошные линии соответствуют расчету по теории ДЛФО, пунктирные – изменению потенциальной энергии рассчитанному с учетом представлений квантовой химии

Расчеты показывают, что отталкивание увеличивается с ростом потенциала межфазной поверхности, диэлектрической проницаемости среды и понижением концентрации электролита. Основной вклад в численные значения E_{rep} вносят параметры ДЭС, которые входят в экспоненциальный множитель. Выводы, сделанные на основании анализа уравнений для расчета энергии отталкивания теории ДЛФО, полностью согласуются с изложенными представлениями о влиянии электрического потенциала поверхности и эффективной толщины ДЭС на ζ -потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем.

IV.8.3. Энергия притяжения частиц дисперсных фаз в теории ДЛФО

Рассмотрим расчет молекулярной составляющей расклинивающего давления как энергии притяжения частиц дисперсной фазы, принятый в теории ДЛФО.

Притяжение частиц дисперсных фаз в лиофобных дисперсных системах обусловлено силами межмолекулярных взаимодействий. Из теории межмолекулярных взаимодействий следует, что наиболее существенный вклад в энергию притяжения вносят дисперсионные силы, которые действуют между частицами независимо от их полярности.

Для ансамбля частиц дисперсионные силы обладают свойством аддитивности, тогда как ориентационные и индукционные взаимодействия отдельных молекул в значительной степени взаимно компенсируют друг

друга. Подобный метод расчета энергий взаимодействия в приближении свойства аддитивности был предложен д`Буром и Гамакером.

Из теории адсорбционной связи следует, что энергия дисперсионного взаимодействия молекулы с межфазной поверхностью E_{disp} может быть вычислена из уравнения (124).

$$E_{\text{disp}} = -\frac{\pi N\beta}{6x^3} \quad (124)$$

где N – концентрация атомов или молекул в объеме тела, β – константа, характеризующая адсорбционные равновесия, x – расстояние до поверхности.

Для расчета энергии взаимодействия поверхностей рассмотрим взаимодействие частицы, находящейся в слое dx одной из пластин, с поверхностью другой. Слой dx единичной площади содержит Ndx взаимодействующих частиц, тогда из уравнения (124) можно рассчитать энергию притяжения dE_{att} элемента dx к поверхности:

$$E_{\text{att}} = -\frac{\pi N\beta}{6} \cdot \frac{Ndx}{x^3} \quad (125)$$

Интегрирование уравнения (125) в пределах от $x=h$ до $x=\infty$ дает выражение для расчета энергии притяжения двух поверхностей E_{att} :

$$E_{\text{att}} = -\frac{\pi N^2\beta}{6} \int_h^{\infty} \frac{dx}{x^3} = -\frac{\pi N^2\beta}{12h^2} = -\frac{A'}{h^2} \quad (126)$$

Величина A' уравнения (126) характеризует интенсивность взаимного притяжения частиц и называется *константой Гамакера*. Данная константа может быть вычислена квантово-химическими методами и зависит от потенциалов ионизации, поляризуемости молекул, составляющих частицы дисперсных фаз, характеристик адгезионного и когезионного взаимодействия поверхностей, выражается в единицах энергии и имеет численные значения порядка 10^{-19} Дж. Для дисперсных систем константу Гамакера A' рассчитывают по индивидуальным константам дисперсной фазы A_f и дисперсионной среды A_s из соотношения:

$$A' = A_f + A_s - 2A_{fs} \quad (127)$$

где A_{fs} – постоянная взаимодействия фазы и среды в дисперсной системе.

Поэтому повышение интенсивности взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой увеличивает вклад постоянной взаимодействия A_{fs} в константу уравнения (98), а рост энергии взаимодействий в дисперсной системе уменьшает силы притяжения между частицами дисперсных фаз.

На кривой 2, рис.22, изображена зависимость энергии притяжения частиц дисперсной фазы от межчастичного расстояния. Из уравнения (127) и рис.22 следует, что притяжение частиц дисперсной фазы в дисперсных

системах сравнительно медленно убывает с расстоянием, что объясняет дальное действие дисперсионных сил в элементарных актах взаимодействий в коллоидных растворах.

IV.8.4. Потенциальные кривые парного взаимодействия теории ДЛФО

Уравнения (122), (123) и (126) являются основой расчета суммарной энергии парных взаимодействий частиц дисперсных фаз в лиофобных дисперсных системах. Зависимости энергии взаимодействия от межчастичного расстояния называются потенциальными кривыми парного взаимодействия теории ДЛФО.

Для области малых потенциалов энергия парных взаимодействий частиц $E(h)$ может быть найдена из уравнения (128):

$$E(h) = 2\varepsilon\varepsilon_0 k\varphi_\delta^2 \exp(-kh) - \frac{A'}{h^2} \quad (128)$$

При высоких значениях потенциалов и расстояниях между частицами для расчета энергии взаимодействия следует использовать уравнение:

$$E(h) = \frac{64c_0 RT}{\kappa} \gamma_\delta^2 \exp(-kh) - \frac{A'}{h^2} \quad (129)$$

Несмотря на то, что уравнения (128), (129) выведены для модели взаимодействия плоских поверхностей, они могут быть использованы для выяснения характера влияния внешних условий на агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем. Учет кривизны поверхности частиц дисперсных фаз в расчетах энергии парного взаимодействия существенно усложняет вид получаемых уравнений, однако результаты анализа влияния внешних условий на характер взаимодействия остаются практически неизменными.

С точки зрения теории агрегативной устойчивости, наибольшее значение имеют величины $E(h)$, определенные в области высоких потенциалов поверхности частиц. Поэтому в дальнейшем основное внимание будет уделено результатам расчетов энергий парного взаимодействия с использованием уравнения (129).

Различие в знаках слагаемых полученных уравнений не позволяет заранее предсказать ни знака суммарной энергии взаимодействия, ни вида зависимости $E(h)$ от межчастичного расстояния. Поэтому проведем анализ уравнения (129) в предельных значениях h .

Пусть $h \rightarrow \infty$, что соответствует области больших расстояний между частицами. Тогда слагаемые уравнения (129) и, следовательно, суммарная энергия парного взаимодействия стремятся к нулю. Однако степенные функции с ростом аргумента убывают значительно медленнее, чем экспо-

ненциальные, 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.

Расчеты с использованием уравнений (128), (129) свидетельствуют о том, что в случае, если ДЭС поверхности частиц характеризуется высоким потенциалом поверхности и значительной эффективной толщиной, в области средних расстояний в дисперсной системе преобладают силы отталкивания между частицами дисперсных фаз. Потенциальная кривая парного взаимодействия, рассчитанная с использованием уравнения (129) для такой системы, приведена на рис. 22.

Как следует из рис.22, на кривых парных взаимодействий частиц дисперсных фаз в лиофобных дисперсных системах присутствуют максимум E_b и два минимума - ближний E_{m1} и дальний E_{m2} . Следует заметить, что название “ближний минимум E_{m1} ” носит условный характер и вытекает из квантовохимической теории строения вещества, согласно которой при межчастичных расстояниях меньше радиуса изолированной частицы энергия отталкивания должна бесконечно возрастать, пунктирная кривая 1 на рис. 22 (данный факт также нарушается при реакциях ядерного синтеза, однако подобные явления не являются предметом рассмотрения предмета “Коллоидная химия”). Кривая суммарной энергии 3 подобной системы обозначена пунктирной линией. Согласно теории ДЛФО, сплошная кривая 3 суммарной энергии взаимодействия частиц дисперсной фазы рис.22 асимптотически приближается к оси ординат.

Таким образом, в теории ДЛФО, возможность сближения частиц, непосредственно связанная с агрегативной устойчивостью дисперсной системы, определяется высотой барьера E_b и глубиной дальнего минимума E_{m2} . Рассмотрим наиболее характерные соотношения между численными значениями E_b и E_{m2} .

Если высота барьера велика ($E_b \gg kT$), а глубина дальнего минимума мала ($E_{m2} \ll kT$), то энергии броуновского движения частиц дисперсных фаз недостаточно для преодоления энергетического барьера и коагуляции. Данный случай отвечает агрегативно устойчивой дисперсной системе.

Если глубина дальнего минимума значительна ($E_{m2} \gg kT$), то, независимо от высоты барьера E_b , в дисперсной системе возникают структуры, частицы дисперсных фаз в которых фиксируются на расстояниях, отвечающих дальнему минимуму. Этот случай отвечает дальнему взаимодействию частиц. В результате дальнего взаимодействия в системе устанавливается гибкая связь - частицы дисперсных фаз не способны ни разойтись,

ни приблизиться друг к другу и существуют в виде пары, совершающей совместное броуновское движение, а также колебания вдоль связи с переходами на высшие уровни в пологой потенциальной яме. Частицы, связанные на больших расстояниях, сохраняют свою индивидуальность, а вся система в целом постоянную степень дисперсности. Кроме того, структуры, возникающие при дальнем взаимодействии, могут достаточно легко распадаться под внешним воздействием. Существование дальнего минимума, предсказанное в теории ДЛФО, позволяет объяснить экспериментально установленное свойство лиофобных дисперсных систем: образование обратимых относительно устойчивых систем типа золь - агрегат. По механизмам дальнего взаимодействия возникают более сложные объемные структуры, что при достаточно высокой концентрации дисперсных фаз может привести к полному структурированию дисперсной системы. Необходимо отметить, что глубина дальнего минимума увеличивается с ростом концентрации электролитов.

Если высота барьера и глубина дальнего минимума незначительны ($E_b \ll kT$ и $E_{m2} \ll kT$), то частицы дисперсных фаз сближаются за счет кинетической энергии броуновского движения до минимальных расстояний с понижением энергии на глубину ближнего минимума, что вызывает коагуляцию. Такие системы неустойчивы и коагуляция в них протекает необратимо. Поэтому ближнее взаимодействие является главной причиной коагуляции дисперсных систем.

Из уравнения (129) следует, что понижение высоты барьера может быть достигнуто повышением концентрации электролита, уменьшением эффективной толщины ДЭС, например, под влиянием изменения температуры или диэлектрической проницаемости растворителя, а также снижением потенциала поверхности частицы в результате специфической адсорбции ионов. Таким образом, выводы, сделанные на основании анализа потенциальных кривых парных взаимодействий теории ДЛФО, хорошо согласуются с экспериментально установленными закономерностями агрегативной устойчивости и коагуляции лиофобных дисперсных систем.

IV.8.5. Коагуляция лиофобных дисперсных систем в теории ДЛФО

Рассмотрим интерпретацию основных закономерностей процессов коагуляции лиофобных дисперсных систем в теории ДЛФО.

Из проведенного анализа потенциальных кривых парных взаимодействий следует, что коагуляция дисперсных систем происходит в результате ближних взаимодействий частиц дисперсных фаз при низких значениях потенциального барьера. Основными причинами, обуславливающими понижение высоты барьера, препятствующего коагуляции, являются повышение концентрации электролита в растворе или снижение потенциала поверхности частиц в результате специфической адсорбции ионов. Поэтому следует различать два основных вида коагуляции: концентрационную, вы-

зывается добавкой в дисперсную систему коагулирующих электролитов, и адсорбционную, связанную с изменением структуры плотной части двойного электрического слоя частиц дисперсных фаз.

На рис.23 приведены потенциальные кривые парных взаимодействий в лиофобных дисперсных системах при различных концентрациях коагулирующего электролита, рассчитанные по уравнению (129). Из рис.23 следует, что снижение вклада электростатической составляющей расклинивающего давления под действием электролита вызывает понижение высоты барьера E_b , а расстояние, соответствующее максимуму потенциальной кривой, в результате уменьшения эффективной толщины двойного электрического слоя смещается к поверхности частицы. Совокупность данных эффектов повышает способность частиц дисперсной фазы к агрегации, что выражается в увеличении скорости коагуляции дисперсной системы. Необратимой коагуляции отвечает потенциальная кривая 3, соответствующая концентрации коагулирующего электролита, равной c_3 .

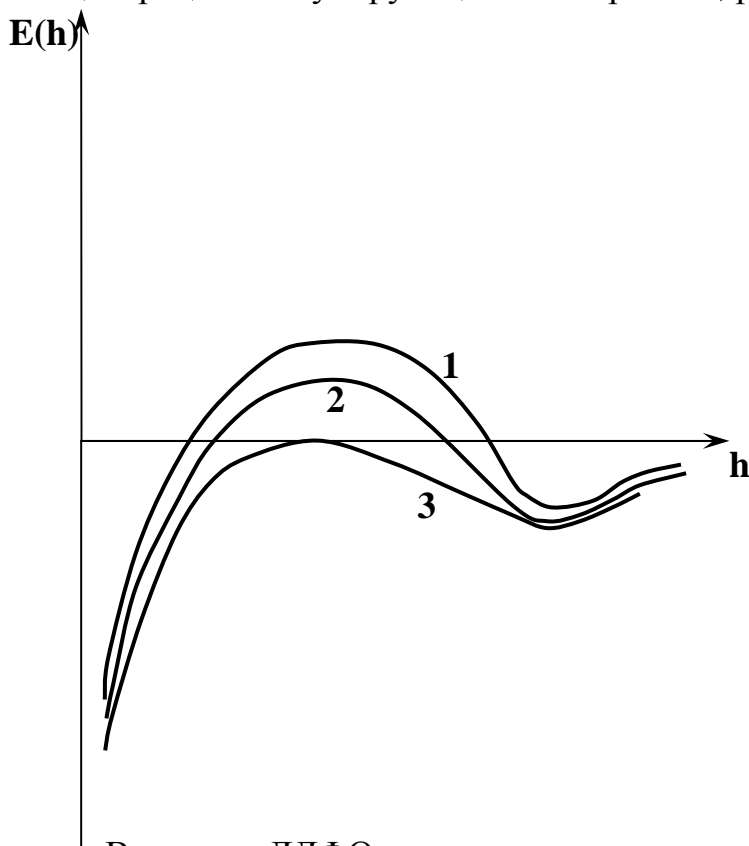


Рис.23. Потенциальные кривые парных взаимодействий в лиофобных дисперсных системах при различных концентрациях коагулирующего электролита $c_1 < c_2 < c_3$, рассчитанные из уравнения (101) теории ДЛФО

В теории ДЛФО принято, что условием коагуляции является отсутствие энергетического барьера E_b на потенциальной кривой парного взаимодействия. Математически данное условие может быть записано в виде соотношений (130):

$$E_b = 0; \quad \frac{dE_b}{dx} = 0 \quad (130)$$

Рассмотрим закономерности концентрационной коагуляции с позиций теории ДЛФО. Если условие (130) достигается при концентрации коа-

гулирующего электролита, равной c_k^0 , то подстановка выражения (129) для энергии парного взаимодействия условия в (130) дает (131) и (132):

$$\frac{64c_k^0 RT}{\kappa_k} \gamma_\delta^2 \exp(-\kappa_k h_k) = \frac{A'}{h_k^2} \quad (131)$$

$$64c_k^0 RT \gamma_\delta^2 \exp(-\kappa_k h_k) = \frac{2A'}{h_k^3} \quad (132)$$

где κ_k - параметр, отвечающий эффективной толщине ДЭС при c_k^0 ; h_k - координата максимума потенциальной кривой.

Решением системы уравнений (131), (132) легко получить равенство (133), связывающее положение координаты максимума потенциальной кривой с эффективной толщиной двойного электрического слоя на поверхности частиц дисперсной фазы $l_{\text{эф}}$:

$$h_k = \frac{2}{\kappa_k} = 2l_{\text{эф}} \quad (133)$$

Из соотношений (133) следует, что коагуляция дисперсной системы протекает при сближении частиц дисперсных фаз на расстояние, соответствующее удвоенной эффективной толщине двойного электрического слоя $l_{\text{эф}}$. Если подставить равенство (133) в выражение для производной (132) и раскрыть зависимость κ_k от концентрации электролита из уравнения (42) теории Штерна, то можно получить количественные соотношения между c_k^0 и зарядом коагулирующего иона электролита. Так как концентрация c_k^0 численно равна порогу электролитной коагуляции γ_k , то из уравнений (118) и (132) следует, что

$$\gamma_k^{1/2} z^3 = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 (2RT)^{5/2} \gamma_\delta^2 \exp(-2)}{A' F^3} = \text{const} \quad (134)$$

Равенство (134) можно записать в виде:

$$\gamma_k = \frac{\text{const}}{z^6} \quad (135)$$

Уравнение (135) устанавливает зависимость порога коагуляции от заряда коагулирующего иона и называется *законом шестой степени Дерягина*. Из данного уравнения следует, что пороги коагуляции одно-, двух- и трехзарядными ионами независимо от природы частиц дисперсных фаз связаны соотношением:

$$\frac{1}{\gamma_I} : \frac{1}{\gamma_{II}} : \frac{1}{\gamma_{III}} = 1:64:729 \quad (136)$$

Данное выражение хорошо совпадает с соотношениями (69) правила Шульце-Гарди. Нужно отметить, что подобный анализ, проведенный для

процессов дальнего взаимодействия частиц, приводит к аналогичной зависимости с показателем степени $2.5 \div 3.5$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, теория ДЛФО описывает количественную взаимосвязь между строением и свойствами стабилизирующих ионных слоев на поверхности частиц дисперсных фаз и агрегативной устойчивостью лиофобных дисперсных систем.

ГЛАВА V. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Насколько характерны для дисперсных систем те или иные факторы устойчивости и стабилизации, можно представить, рассмотрев системы в соответствии с агрегатным состоянием их дисперсных фаз и дисперсионных сред.

Прежде всего, следует рассмотреть *мицелярные растворы ПАВ* – растворы поверхностно-активных веществ дифильного строения, обладающих рядом специфических свойств, которые обусловили их широкое применение в различных отраслях промышленности. Вместе с тем подобные вещества позволяют получать дисперсные системы относящиеся к другому классу – эмульсии и пены. Не менее широкое распространение получили связнодисперсные системы, т.е. системы с твердой дисперсионной средой.

Рассмотрим физико-химические свойства и особенности поведения различных классов дисперсных систем, которые имеют наибольшее прикладное значение.

V.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ КОЛЛОИДНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Как следует из теории адсорбции, *поверхностно-активными* называются *вещества*, понижающие поверхностное натяжение жидкостей в результате самопроизвольного изменения их концентрации на границе раздела фаз. В связи с тем, что подавляющее большинство самых разнообразных природных и технологических процессов происходит в водных растворах, поверхностную активность вещества определяют преимущественно по отношению к воде. Для воды поверхностно-активными свойствами обладают большинство водо-растворимых органических соединений: жирные кислоты с числом атомов углерода в алифатической цепи более 12, спирты, эфиры, амины и т.д. Наличие в молекулах ПАВ гидрофильной полярной и гидрофобной углеводородной частей обуславливает способность их молекул ориентироваться в поверхностном слое границы раздела фаз так, что в водных растворах гидрофильные части молекул погружаются в раствор, изолируя

гидрофобные. Такая ориентация молекул в поверхностном слое определяет поверхностную активность данных соединений.

Поверхностно-активные вещества имеют чрезвычайно большое и разнообразное практическое применение в химии и химической технологии. Добавки ПАВ используются в технологиях флотации, крашения, стирки, диспергирования твердых материалов, ингибирования или активации твердых поверхностей, стабилизации дисперсных систем и в целом ряде других технологических процессов. С прикладной точки зрения особое значение имеют поверхностно-активные вещества, которые имеют в составе своих молекул длинноцепочечные углеводородные радикалы, содержащие от десяти до нескольких десятков атомов углерода и характеризующиеся оптимальным балансом гидрофильных и гидрофобных свойств. Такие ПАВ обладают целым рядом особых свойств, в частности, способны образовывать коллоидно-мицеллярные растворы.

В зависимости от способности к диссоциации ПАВ классифицируются на ионогенные и неионогенные. **Ионогенные ПАВ** в водных растворах диссоциируют с образованием поверхностно-активных ионов, а молекулы **неионогенных ПАВ** не способны к диссоциации и находятся в растворах в виде молекул.

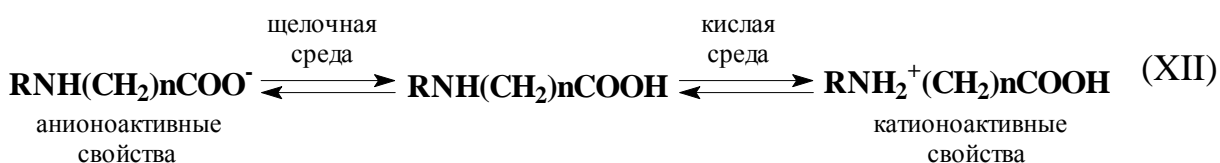
Ионогенные ПАВ подразделяются на несколько классов:

- **анионные ПАВ**, молекулы которых диссоциируют в растворах с образованием поверхностно-активного аниона; к этому классу относятся карбоновые кислоты, их соли, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты и некоторые другие соединения;

- **катионные ПАВ**, в результате диссоциации молекул которых образуются поверхностно-активные катионы; к данному классу ПАВ относятся соли первичных, вторичных и третичных аминов, а также соли алкилзамещенных аммониевых оснований;

- **амфолитные ПАВ**, содержащие в своих молекулах две функциональные группы, одна из которых имеет кислый, а другая - основной характер; в зависимости от pH растворов представители данного класса ПАВ проявляют или анионо-, или катионоактивные свойства.

Равновесия в растворах амфолитных ПАВ иллюстрирует схема XII:



К неионогенным ПАВ относятся, прежде всего, оксиэтилированные соединения на основе алифатических спиртов, карбоновых кислот, аминов, алкилфенолов. В молекулах неионогенных ПАВ углеводородный радикал чаще всего содержит 6-18 углеродных атомов, а число оксиэтильных групп может изменяться в широких пределах - от нескольких единиц до ста.

Полиоксиэтиленовая цепь определяет гидрофильные свойства данного класса ПАВ, поэтому, изменяя длину цепи, можно легко регулировать их поверхностно-активные свойства.

Нужно отметить, что физико-химические свойства и активность ПАВ в значительной степени зависят от природы растворителя. Так, некоторые соединения в водных растворах относятся к классу ионогенных, а в неводных - к неионогенным ПАВ. Например, иодид тетрапентиламмония $[N(C_5H_{11})_4]I$ в воде и ацетоне диссоциирует с образованием поверхностно-активного катиона, в хлороформе склонен к ассоциации, а в тетрахлориде углерода образует коллоидные растворы. Поэтому при подборе оптимального ПАВ для проведения процесса в неводных средах необходима экспериментальная проверка поверхностной активности применяемых веществ.

Различают истинно растворимые и коллоидные ПАВ.

К истинно растворимым ПАВ относится значительное число хорошо растворимых в воде дифильных органических соединений с небольшими углеводородными радикалами, такие как низшие спирты, фенолы, амины, органические кислоты и их соли. Вещества этой группы находятся в растворах в молекулярно-дисперсном состоянии вплоть до концентраций, соответствующих их насыщенным растворам. Растворимые ПАВ применяются на практике в качестве смачивателей, вспенивателей, гидрофобизаторов, диспергаторов и т.д.

Однако особый практический интерес представляют коллоидные поверхностно-активные вещества. Именно эти вещества чаще всего отождествляют с термином "поверхностно-активные вещества". Отличительной особенностью данных соединений является способность образовывать в водных растворах термодинамически устойчивые лиофильные дисперсные системы в результате протекания процессов ассоциативного мицеллообразования. Мицеллы ПАВ образуются в растворах при определенных концентрациях растворенного вещества, значения которых зависят от природы полярной группы и длины углеводородного радикала. Мицеллы характеризуются числом агрегации, которое равно числу молекул ПАВ в мицелле, и мицеллярной массой, отвечающей молекулярной массе всех молекул, входящих в состав мицеллы. Результаты исследований процессов мицеллообразования показывают, что мицеллы ПАВ представляют собой ассоциаты дифильных молекул, лиофильные группы которых обращены к дисперсионной среде, а лиофобные соединяются друг с другом, образуя ядро мицеллы. В водных растворах коллоидных ПАВ возможно образование сферических, пластинчатых, дискообразных или цилиндрических мицеллярных структур. Схема образования мицелл ПАВ приведена на рис.24.

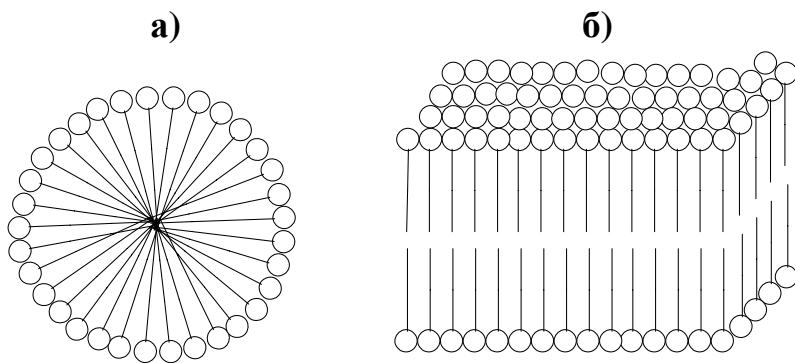


Рис.24. Схематическое изображение сферической – а) и пластинчатой – б) мицелл в коллоидно-мицеллярных растворах

Определенная ориентация молекул ПАВ в мицеллах обеспечивает минимальную энергию межфазной поверхности. Обратимость мицеллообразования в растворах ПАВ проявляется в том, что при разбавлении раствора мицеллы распадаются на молекулы или ионы, и дисперсная система превращается в истинный раствор.

Образование мицелл в растворах коллоидных ПАВ происходит в результате связывания молекул ПАВ в узкой области концентраций, называемой *критической концентрацией мицеллообразования* (аббревиатура - "ККМ", в англоязычной литературе - "СМС"). ККМ - это концентрация ПАВ, при которой в растворе возникают мицеллы, находящиеся в термодинамическом равновесии с молекулами или ионами ПАВ, и резко изменяется целый ряд физико-химических свойств всего раствора в целом. Пример изменения поверхностного натяжения раствора додецилсульфата натрия в области ККМ приведен на рис.25.

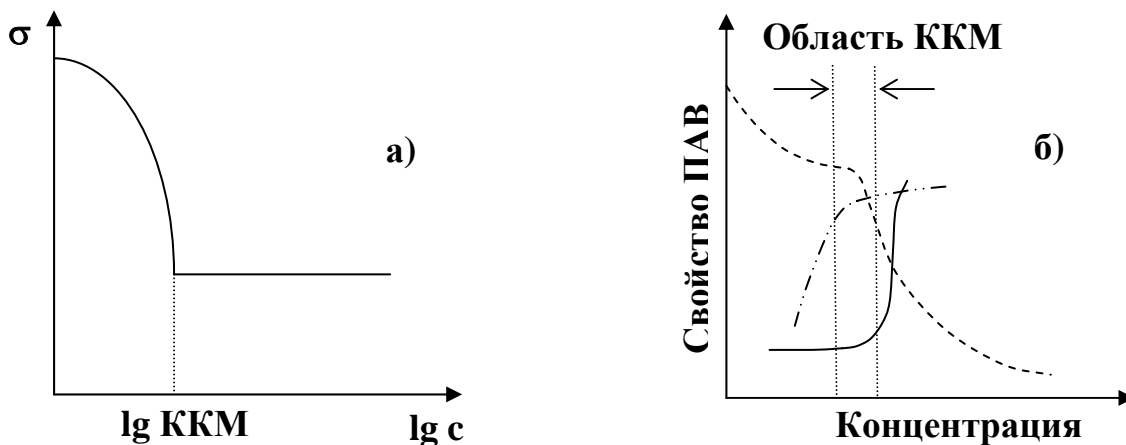


Рис.25 а) – Зависимость поверхностного натяжения коллоидного ПАВ, иллюстрирующая начало мицеллообразования в точке ККМ; б) – зависимость мутности —, показателя преломления — ·, эквивалентной электропроводности — — · раствора додецилсульфата натрия в воде от его концентрации

Резкое изменение свойств растворов коллоидных ПАВ в области ККМ обусловлено тем, что в ходе мицеллообразования в объеме дисперсной системы образуются агрегаты, состоящие из мономерных молекул, которые значительно более устойчивы, чем диспергированные

частицы. Как следует из рис.25, до концентраций, соответствующих области ККМ, поверхностное натяжение с ростом концентрации ПАВ в соответствии с уравнением Гиббса уменьшается, а при достижении ККМ поверхностное натяжение не зависит от концентрации. Кроме того, в области ККМ происходят резкие, аналогичные фазовым переходам первого рода, изменения и других физико-химических свойств, таких как электропроводность, моющая способность ПАВ, изменение законов светорассеяния, показателя преломления, осмотического давления и др.

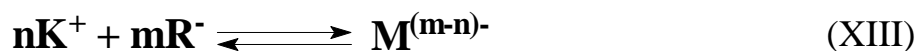
Моющая способность является одной из наиболее важных характеристик растворов ПАВ с прикладной точки зрения. Исследования свойств растворов коллоидных ПАВ показали, что при концентрациях выше ККМ происходит резкое увеличение растворимости веществ, и, следовательно, моющей способности ПАВ. Явление увеличения растворимости веществ в коллоидно-мицеллярных растворах ПАВ называется *солюбилизацией*. Основная причина солюбилизации в водных растворах заключается в том, что растворенные вещества в результате специфических взаимодействий либо концентрируются в ядре мицеллы, либо взаимодействуют с полярными группами, расположенными на ее поверхности. Способ включения молекул растворенных веществ в мицеллы ПАВ зависит от природы вещества. Так, неполярные углеводороды, внедряясь в объем мицеллы, интенсивно взаимодействуют с гидрофобными углеводородными радикалами и располагаются в ядре мицеллы. Полярные органические вещества внедряются в поверхностные слои мицеллы так, чтобы их полярные группы были ориентированы по направлению к раствору, а углеводородные липофильные радикалы - параллельно углеводородным радикалам ПАВ. В любом случае эффекты специфического взаимодействия способствуют повышению растворимости. В частности, на солюбилизации основано моющее действие всех синтетических моющих средств.

Солюбилизация является самопроизвольным и обратимым процессом. Данной концентрации ПАВ и температуре соответствует вполне определенная концентрация солюбилизата в растворе. В результате солюбилизации получают устойчивые дисперсные системы, подобные самопроизвольно образующимся ультрамикрорегетерогенным эмульсиям.

В общем случае термодинамической движущей силой мицеллообразования в растворах коллоидных ПАВ являются гидрофобные взаимодействия: углеводородные радикалы молекул поверхностно-активных веществ выталкиваются из водного раствора, в результате чего внешнюю поверхность частиц дисперсной фазы составляют полярные группы, а ядро мицеллы - жидкий углеводород, образованный при слиянии углеводородных радикалов.

Рассмотрим подходы к описанию термодинамических закономерностей процессов в коллоидно-мицеллярных растворах.

В соответствии с законом действующих масс процессы мицеллообразования и соответствующие им константы равновесия для ионогенных ПАВ можно выразить уравнениями XIII и (137), а для неионогенных ПАВ - уравнениями XIV и (138):



$$K_a = \frac{a_M}{a_{K^+}^n a_{R^-}^m} = \frac{c_M}{c_{K^+}^n c_{R^-}^m} \frac{\gamma_M}{\gamma_{K^+}^n \gamma_{R^-}^m} \quad (137)$$



$$K_a = \frac{a_M}{a_R^m} = \frac{c_M}{c_R^m} \frac{\gamma_M}{\gamma_R^m} \quad (138)$$

где K^+ - противоионы; R^- - поверхностно активный анион; R - молекула неионогенного ПАВ; M - мицелла ПАВ; m - число агрегации, или число молекул ПАВ в мицелле; a_{K^+} , a_{R^-} , a_M , a_R - активности противоионов K^+ , поверхностно активного аниона R^- , молекулы неионогенного ПАВ R и мицеллярной формы M растворенного ПАВ соответственно; $\gamma(c)$ и $\gamma_M(c_M)$ - коэффициенты активности (концентрации) неионогенного ПАВ в мономерном и мицеллярном состоянии; $\gamma_{K^+}(c_{K^+})$, $\gamma_{R^-}(c_{R^-})$, $\gamma_M(c_M)$ - коэффициенты активности (концентрации) противоионов, поверхностно-активных анионов и мицелл ионогенного ПАВ.

Стандартная энергия Гиббса процесса мицеллообразования $\Delta_r G_M^0$, отнесенная к одному молю мономера, может быть рассчитана из выражения:

$$\Delta_r G_M^0 = -\frac{RT}{m} \ln K_a \quad (139)$$

В области мицеллообразования концентрации мономерных молекул отвечают значениям $c_{ККМ}$. Тогда, подставляя вместо константы равновесия процесса мицеллообразования K_a ее значение из уравнения, например, (138), в случае разбавленных растворов неионогенных веществ уравнение (139) можно записать в виде:

$$\Delta_r G_M^0 = -\frac{RT}{m} \ln \frac{a_M}{c_{ККМ}^m} \quad (140)$$

Таким образом, энергия Гиббса процесса мицеллообразования в коллоидно-мицеллярных растворах непосредственно связана со значениями ККМ. Для ионогенных ПАВ ККМ равны 0,1-20 ммоль/л и зависят от длины углеводородной цепи, концентрации противоионов, добавок электролитов и ряда других факторов.

Рассмотрим элементы термодинамической теории мицеллообразования с точки зрения закономерностей изменения ККМ под действием добавок электролитов для случая однозарядных ионов.

В состоянии равновесия в коллоидно-мицеллярных растворах в области концентраций, близких к ККМ, уменьшение химического потенциала иона ПАВ при переходе из раствора в мицеллу будет равняться электрической работе введения заряда в поверхностный слой мицеллы, т.е.

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^m = K_g F |\varphi| \quad (141)$$

где α и m - фазы раствора и мицеллы, K_g – коэффициент связывания, F – постоянная Фарадея, $|\varphi|$ - абсолютное значение электрического потенциала.

Если в качестве стандартного состояния системы принять состояние чистого вещества в мицелле, уравнение (141) следует записать в виде (142):

$$\mu_i^{0\alpha} - RT \ln c_{\text{ККМ}} = \mu_i^{0m} + K_g F |\varphi| \quad (142)$$

Из теории строения ДЭС следует, что работу против сил электрического поля можно рассчитать по выражению (143):

$$F |\varphi| = a - \ln c_i \quad (143)$$

где a – постоянная величина, c_i – концентрация ионов в растворе.

Разность химических потенциалов левой части уравнения (141) представляет собой полезную работу адсорбции, которая, согласно правилу Дюкло-Траубе, непосредственно связана с длиной углеводородного радикала, и может быть рассчитана из уравнения типа (144):

$$\mu_i^{0\alpha} - \mu_i^{0m} = c + b n_c \quad (144)$$

где n_c – длина липофильной цепи молекулы ПАВ, выраженная через число атомов углерода; b – коэффициент линейной комбинации.

Экспериментально показано, что численное значение коэффициента линейной комбинации для группы $-\text{CH}_2-$ равно 2600 Дж/моль.

Из уравнений (141)-(144) следует, что

$$\ln c_{\text{ККМ}} = A' - B' n_c - K_g \ln c_i \quad (145)$$

где A' , B' – коэффициенты, полученные объединением констант уравнений (141)-(144).

При отсутствии индифферентных электролитов в растворе концентрация ионов c_i численно равна ККМ. Тогда выражение (145) можно записать в виде (146):

$$\ln c_{\text{ККМ}} = A' - B' n_c \quad (146)$$

Из уравнения (146) следует, что значение ККМ понижается с увеличением длины углеводородного радикала молекулы ПАВ, что согласуется с экспериментальными данными для водных растворов. Однако для органических сред данное уравнение записывают в виде (147), т.к. в этом случае при увеличении длины углеводородного радикала повышается растворимость ПАВ и возрастает ККМ

$$\ln c_{\text{ККМ}} = A' + B' n_c \quad (147)$$

В присутствии индифферентных электролитов для данного типа ПАВ с $n_c = \text{const}$ выражение (145) можно записать в виде (148):

$$\text{Inc}_{\text{ККМ}} = A'' - K_g \text{Inc}_i \quad (148)$$

Согласно данному уравнению, величина ККМ падает с ростом концентрации электролита, что обусловлено понижением электрической работы по переносу заряда из объема дисперсионной среды в поверхностный слой мицеллы.

Для экспериментального определения ККМ проводится измерение зависимости какого-либо свойства раствора ПАВ от концентрации и определяются области скачкообразного изменения свойств. Наиболее часто ККМ определяют из результатов исследований электропроводности растворов ПАВ кондуктометрическим методом и измерением интенсивности светорассеяния. Так, уравнение (136) иллюстрирует линейную зависимость свойства раствора ПАВ от логарифма концентрации. Представляя зависимость электропроводности от концентрации ПАВ в логарифмических координатах, по точкам перегиба на данной зависимости можно точно определить ККМ.

В заключение необходимо отметить, что двойственность природы молекул ПАВ – амфифильность – и, как следствие этого, совместное существование молекул и мицелл является основой своеобразия их свойств, определяющего роль данного класса соединений в химии и химической технологии.

V.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ

Эмульсией называется дисперсная система, состоящая как минимум из двух жидких фаз. Основным условием образования устойчивых эмульсий является ограниченная растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде. Поэтому компоненты, образующие фазы дисперсной системы, должны резко различаться по полярности. Практический интерес в первую очередь представляют собой эмульсии, одной из фаз которых является вода. Вторую фазу водных эмульсий, которой чаще всего служит неполярная или слабополярная жидкость, в общем случае называют маслом.

Эмульсии подразделяются на два основных класса:

- *прямые эмульсии*, или дисперсии масла в воде (М/В);
- *обратные эмульсии*, или дисперсии воды в масле (В/М).

В зависимости от концентрации дисперсной фазы эмульсии подразделяют на три группы:

- разбавленные, с концентрацией дисперсной фазы до 0.1 об.%;
- концентрированные, с концентрацией дисперсной фазы до 74 об.%;
- высококонцентрированные с концентрацией дисперсной фазы выше 74 об.%.

Концентрационная граница между концентрированными и высококонцентрированными эмульсиями обусловлена тем, что частицы жидких

дисперсных фаз могут сохранять правильную сферическую форму только до объемной доли, равной 74 об.%, которая соответствует плотной упаковке шарообразных частиц. Поэтому процесс образования высококонцентрированных эмульсий неизбежно сопровождается деформационными изменениями формы частиц дисперсных фаз, что приводит к появлению новых физико-химических свойств системы в целом.

Дисперсность эмульсий может изменяться в широких пределах: от грубодисперсных до ультрамикроретерогенных с диаметром частиц менее 100 нм. Большинство эмульсий относятся к микроретерогенным дисперсным системам, их частицы видимы в обычный микроскоп. Характерной особенностью дисперсных фаз эмульсий является возможность протекания самопроизвольного процесса укрупнения частиц в результате изотермической перегонки. Поэтому часто встречаются и грубодисперсные эмульсии.

Наиболее известным и надежным методом практического получения эмульсий является механическое диспергирование, которое основано на измельчении дисперсных фаз встряхиванием, перемешиванием, действием ультразвука и пр. Сущность эмульгирующего действия методом механического диспергирования заключается в том, что капли диспергируемой фазы в потоке дисперсионной среды вытягиваются в веретенообразную форму и самопроизвольно диспергируются под действием сил поверхностного натяжения.

Эмульсии распространены в природе и находят широкое практическое применение. Природными эмульсиями являются молоко, масло, лимфа крови, млечный сок каучуконосов, нефть и пр. К классу эмульсий относятся кремы, лосьоны, мази, которые используются в косметике, парфюмерии, фармацевтике. В промышленности находят широкое применение битумные эмульсии, эмульсионные краски, синтетические латексы, которые получают в процессах эмульсионной полимеризации.

В разбавленных эмульсиях вероятность столкновения частиц дисперсной фазы относительно невелика, поэтому данные дисперсные системы являются агрегативно устойчивыми. Однако эффективность столкновений частиц в большинстве случаев оказывается достаточно высокой, что связано с незначительными энергиями электростатического отталкивания капель жидкости. При столкновении частиц дисперсных фаз в эмульсиях происходит полное их слияние, называемое коалесценцией. Поэтому в водных растворах разбавленные эмульсии могут существовать в метастабильном состоянии лишь при малых концентрациях электролитов.

Эмульсии обладают всеми свойствами дисперсных систем. Частицы дисперсных фаз эмульсий находятся в постоянном броуновском движении, в системе устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие,

характеризуются агрегативной и кинетической устойчивостью, которая зависит от тех же параметров, что и устойчивость зелей. В эмульсиях возможно возникновение электрокинетических явлений, например электрофореза, а влияние электролитов на эмульсию отвечает правилу Шульце-Гарди. Количественной характеристикой агрегативной устойчивости эмульсий служит скорость их расслоения, которую определяют экспериментально, измеряя скорость нарастания слоя отслаивающейся фазы после получения эмульсии. Для разбавленных эмульсий скорость расслоения обычно невелика.

Значительный практический интерес представляют концентрированные эмульсии. Свойства данного типа эмульсий обусловлены тем, что вероятность коалесценции при высоких концентрациях дисперсной фазы очень велика, и концентрированные системы не могут быть устойчивы без стабилизации. Вещества, стабилизирующие эмульсии, называются *эмульгаторами*. Вероятно, низкая устойчивость эмульсий связана прежде всего с избытком межфазной свободной энергии, и эффективными эмульгаторами для концентрированных систем являются поверхностно-активные вещества, понижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Действительно, добавки ПАВ увеличивают продолжительность существования и снижают скорость расслоения эмульсий, повышая их агрегативную устойчивость.

Однако объяснение действия ПАВ только с позиций понижения поверхностной энергии частиц дисперсной фазы не всегда подтверждается экспериментальными данными. Так, вещества с количеством атомов углерода $n_c < 8$ не являются эмульгаторами, а при $n_c > 18$ наблюдается падение эмульгирующей способности ПАВ. Результаты экспериментальных исследований стабилизации эмульсий доказали, что существует некоторое оптимальное соотношение гидрофильных и липофильных, или гидрофобных свойств дифильных молекул ПАВ, необходимое для эффективного эмульгирования, $n_c = 12 \div 14$, которое получило название "*максимум Доннана*". Гидрофильные свойства определяют взаимодействие полярной группы с водой, а липофильные – взаимодействие неполярной цепи с маслом. В результате преобладающей гидрофильности короткоцепочечные ПАВ втягиваются из пограничного слоя дисперсной фазы в дисперсионную среду, а длинноцепочечные молекулы ПАВ, которые интенсивно взаимодействуют с неполярными компонентами дисперсных фаз, переходят в фазу масла. Лишь при оптимальном соотношении гидрофильных и липофильных свойств эмульгаторы способны выступать в качестве стабилизатора конкретной эмульсии. Эффекты взаимодействия различных ПАВ с фазами эмульсии схематично иллюстрирует рис.26.

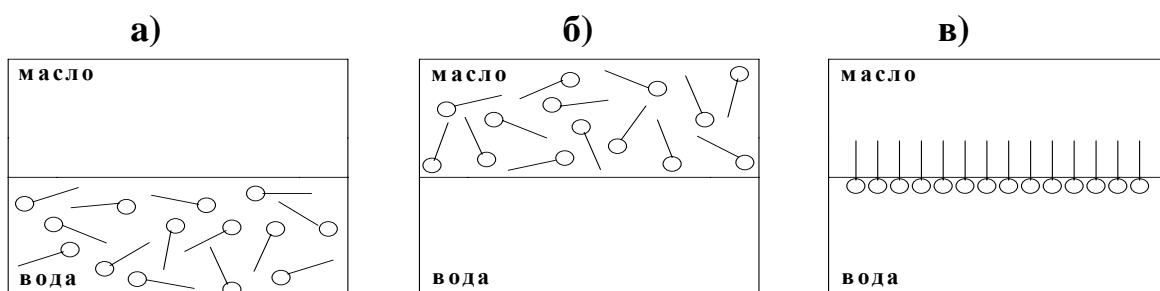


Рис.26. Гидрофильно-липофильный баланс в эмульсиях. ГЛБ сдвинут в сторону гидрофильности – а), липофильности – б), оптимальный баланс – в)

В настоящее время свойства эмульгаторов характеризуют *гидрофильно-липофильным балансом* (ГЛБ). По существу, величина ГЛБ определяется как разность работ процесса адсорбции стабилизатора на поверхности частиц из одной и из другой фаз. Поэтому для проведения практических расчетов ГЛБ используется правило аддитивности работ адсорбции отдельных частей молекулы ПАВ, основанное на принципе независимого поверхностного действия. Подобный подход позволяет рассчитать числа ГЛБ и дает возможность выбора оптимального эмульгатора. По правилу Банкрофта, если данный класс ПАВ лучше растворяется в воде, чем в масле, то при стабилизации образуются прямые эмульсии, а если ПАВ лучше растворяются в масле - то обратные. Прямые эмульсии получаются при применении эмульгаторов с ГЛБ, равным $8 \div 13$. При значениях ГЛБ ПАВ, равных $3 \div 6$, образуются обратные эмульсии.

Существуют также и другие модели для объяснения причин влияния эмульгаторов, однако однозначно доказанным следует считать факт оптимальной стабилизации прямых эмульсий гидрофильными веществами, а обратных - гидрофобными. Дисперсионной средой эмульсии становится та жидкость, которая наиболее хорошо взаимодействует с эмульгатором. Поэтому, регулируя гидрофильно-липофильную способность применяемого эмульгатора, можно изменять дисперсионную среду, или тип эмульсии.

Изменение типа эмульсии называется *обращением эмульсии*. Так, если к эмульсии М/В, стабилизированной натриевыми солями жирных кислот, добавить хлорид кальция, то в результате образования нерастворимых в воде кальциевых солей жирных кислот эмульсия обращается и превращается в эмульсию В/М. Причина обращения в данном случае заключается в изменении природы эмульгатора в результате реакции ионного обмена.

Стабилизирующее действие эмульгатора заключается не только в снижении поверхностной энергии границы раздела фаз, а и в образовании структурно-механического барьера, обеспечивающего устойчивость эмульсии. Данное положение подтверждается при рассмотрении

стабилизирующего действия так называемых твердых эмульгаторов. К твердым эмульгаторам относятся высокодисперсные порошки, не обладающие поверхностной активностью, например, глина, мел, сажа и т.д. В результате адгезионных взаимодействий с поверхностью дисперсных фаз частицы порошка концентрируются на межфазной границе и образуют достаточно прочную пространственную коагуляционную структуру, которая обеспечивает устойчивость дисперсной системы. Аналогично ПАВ, гидрофильные порошки хорошо стабилизируют эмульсии прямого, а гидрофобные - обратного типа.

В промышленных процессах достаточно часто возникает проблема разрушения эмульсий. Прямые эмульсии, стабилизированные ионогенными эмульгаторами, разрушаются добавлением электролитов с поливалентными ионами. Эмульгатор можно нейтрализовать добавлением эмульгатора другого типа. Эмульсию можно разрушить также изменением температуры, центрифугированием, фильтрованием и пр.

В высококонцентрированных эмульсиях и пенах объем дисперсной фазы превышает объем, доступный для плотной упаковки сферических частиц. Условию минимума площади поверхности и поверхностной энергии в предельно стесненном объеме дисперсионной среды отвечает монодисперсная структура гексагональной симметрии. Поэтому структуре эмульсий данного типа отвечает монодисперсная полиэдрическая структура, подобная пчелиным сотам, где частицы дисперсных фаз разделены тонкими плоскопараллельными прослойками дисперсионной среды. Толщина прослоек достигает сотен ангстрем, а их устойчивость обусловлена двойным рядом ориентированных слоев эмульгатора, между которыми заключена среда. Подобное расположение молекул эмульгатора сообщает дисперсной системе твердообразные свойства, обусловленные образованием квазикристаллического каркаса. Снижение толщины прослойки ниже некоторого критического значения приводит к ее разрыву, и система разрушается в результате коалесценции. Примерами высококонцентрированных эмульсий, имеющими большое значение и широко применяющимися в технике и повседневной практике, являются нефтебитумы, консистентные смазки, эмульсионные краски, сливочное масло, маргарин и т.д.

V.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПЕН

Пенами называются свободнодисперсные системы с газообразной дисперсной фазой. Строение и основные физико-химические свойства пен аналогичны высококонцентрированным эмульсиям. Однако, размеры пузырьков газа пены чаще всего существенно превышают размеры частиц эмульсионных растворов. Одна из главных особенностей пен заключается в том, что объем газообразной дисперсной фазы значительно превышает объем дисперсионной среды. Пузырьки газа в пенах разделены тонкими перегородками, поэтому характеристики пены во многом определяются гидродинамическими свойствами дисперсионных сред. Наиболее широкое применение находят пены с водной дисперсионной средой.

Пены получают конденсационными и диспергационными методами, например, при барботаже газа через жидкость, интенсивном перемешивании растворов, в результате химических реакций, протекающих с выделением газа. Но пены, в отличие от эмульсий, не образуются путем самопроизвольного диспергирования, так как в процессе получения не происходит снижение поверхностной энергии межфазной поверхности. По этой же причине устойчивые пены не могут существовать в отсутствие стабилизатора, называемого пенообразователем.

В качестве пенообразователей водных пен наиболее часто применяют различные типы поверхностно активных веществ.

Практическое применение пен основано на особенностях их физико-химических свойств. В различных химических технологиях используются пенные аппараты, предназначенные для проведения процессов в газожидкостных системах: абсорбции, сушки, конденсации, очистки газов и пр. Пены применяются в процессах пенной флотации минералов и руд, при стирке, тушении пожаров, в пищевой и фармацевтической промышленности. Пены с твердой дисперсионной средой используются в строительстве в качестве эффективных тепло- и звукоизоляционных материалов.

К наиболее важным физико-химическим характеристикам свободнодисперсных пен относятся:

- объем пены, получаемой из единичного объема жидкости; величина, численно равная отношению объема дисперсной системы к объему жидкости, называется кратностью пены;
- кинетическая устойчивость пены, характеризующаяся временем самопроизвольного разрушения столба пены на половину высоты;
- дисперсность пены, связанная с размером пузырьков газа и толщиной прослоек дисперсионной среды.

По кратности пены подразделяются на влажные и сухие. Влажные пены характеризуются кратностью ниже 10 и состоят из сферических пузырьков газов, разделенных достаточно толстыми прослойками

дисперсионной среды. Сухие пены состоят из полиэдрических закрытых заполненных газом ячеек с тонкими прослойками жидкости. Кратность сухих пен достигает 1000.

Исследование физико-химических свойств пен чаще всего проводят на примерах свободных пленок, которые являются адекватными эксперименту моделями пленочной структуры пен. Современная классификация свободных пленок выделяет два их основных типа:

- толстые пленки, внутри которых имеется слой жидкости, обладающий свойствами объемной фазы;

- тонкие пленки, образованные поверхностными слоями; дисперсионная среда тонких пленок представляет собой совокупность молекул ПАВ, продуктов их диссоциации и связанных с ними сольватных оболочек, в состав которых входит вся содержащаяся в дисперсной системе жидкость.

Уменьшение толщины пленок обычно протекает самопроизвольно, что наглядно иллюстрируется на примере мыльных пузырей, которые непрерывно изменяют цвета интерференции, характерные для толстых пленок. В дальнейшем пленка теряет способность к интерференции, так как ее толщина - $4 \div 10$ нм - становится малой по сравнению с длинами волн видимой части спектра. Затем пленка просто разрушается. При определенных условиях может быть достигнуто устойчивое состояние толстой или тонкой пленки с постоянной во времени равновесной толщиной.

Высокая подвижность молекул в равновесных фазах дисперсной системы способствует разрушению пленок. Существование устойчивых свободнодисперсных пен непосредственно связано со свойством равновесной упругости пленок, которое было предсказано Гиббсом.

Качественное объяснение свойства упругости основано на том, что при быстром растяжении пленки происходит снижение концентрации стабилизатора в растянутом участке, и, следовательно, увеличение поверхностной энергии. Поэтому растянутый участок стремится самопроизвольно сжаться, восстанавливая при этом первоначальную толщину. Кроме того, существенную роль в устойчивости пленок играет и динамический фактор. Если растяжение или сжатие пленки происходит настолько быстро, что равновесие в поверхностном слое устанавливается не по всей толщине, то упругость пленки возрастает. Повышение упругости пленок в динамических условиях получило название *эффекта Маргони*.

Установлено, что устойчивость пен возрастает с ростом молекулярной массы стабилизатора и концентрации ПАВ. Однако при некоторых критических значениях молекулярной массы или концентрации устойчивость пен понижается. Такие стабилизаторы называются пенообразователями первого рода. Коллоидные ПАВ и белки относятся к пенообразова-

телям второго рода, при увеличении концентрации которых стабильность пен постоянно возрастает, а каркас дисперсионной среды очень устойчив и может сдерживать потери жидкости. Стабилизирующая способность ионогенных ПАВ в результате высокой скорости образования защитных слоев существенно превышает ту же способность неионогенных ПАВ.

Разрушение пен связано, главным образом, с капиллярным давлением, которое вызывает переход жидкости в участки большей толщины, находящихся под низким гидростатическим давлением, а также диффузией газа через пленки жидкости из малых пузырьков в более крупные. В зависимости от природы пены, при ее разрушении может преобладать тот или иной процесс: во влажных пенах преобладает истечение жидкости, а в сухих пенах - диффузия газов.

V.4. АЭРОЗОЛИ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

К классу *аэрозолей* относятся дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой. Аэрозоли с жидкой дисперсной фазой называются туманами, а с твердой - пылью или дымом. Встречаются также аэрозольные системы смешанного типа, например, аэрозоли в атмосфере промышленных городов, в которых на частицах пыли протекают процессы конденсации влаги. Такие аэрозоли, являющиеся одновременно дымом, туманом и пылью называют термином "смог". Аэрозоли чрезвычайно широко распространены в природе и различных областях производственной деятельности. Так, устойчивые конденсационные туманы образуются в технологиях получения серной, фосфорной и других кислот, в процессах гидролиза, сульфирования, хлорирования и т.д. Аэрозоли в виде дыма и пыли сопутствуют практически каждому производству, потребляющему топливо. Поэтому учение об аэрозолях имеет исключительно большое значение для многих областей техники и технологии, метеорологии, сельского хозяйства, экологии, охраны труда, и в настоящее время выделено в самостоятельный раздел химии дисперсных систем.

Так как в аэрозолях нельзя регулировать поверхностную энергию частиц дисперсной фазы из-за инертности дисперсионной среды, то термодинамические факторы не вносят существенного вклада в их устойчивость. Аэрозоли обладают лишь кинетической устойчивостью и поэтому не могут существовать при высоких концентрациях частиц дисперсных фаз. Наиболее устойчивые аэрозоли имеют размер частиц от 10^{-7} до 10^{-4} м. Низкая устойчивость высокодисперсных аэрозолей связана с высокими скоростями коагуляции в результате интенсивного броуновского движения частиц дисперсных фаз, а грубодисперсных - с высокой скоростью седиментации, обусловленной гидродинамическими свойствами газообразных дисперсионных сред. Поэтому основные физико-химические

свойства аэрозолей определяются их молекулярно-кинетическими свойствами.

В тех случаях, когда размеры частиц аэрозоля сравнительно велики, а давления достаточны для того, чтобы дисперсионную среду можно было считать однородной, т.е. много больше длины свободного пробега молекулы среды, закономерности движения частиц носят гидродинамический характер. Тогда движение частиц аэрозоля в непрерывной изотропной среде может быть описано законом Стокса – уравнение (18). В области низких давлений закономерности седиментации в аэрозолях приобретают молекулярно-кинетический характер. Согласно молекулярно-кинетической теории, в таких условиях движущиеся частицы следует рассматривать как большие молекулы, а силы трения изменяются пропорционально r^2 , а не r как для крупных частиц. В переходной области дисперсности, которая наиболее характерна для аэрозолей, расчет сил трения $F_{тр}$ по скорости движения частиц u проводят по эмпирической формуле Кеннингема:

$$F_{тр} = 6\pi\eta ru \frac{1}{1 + K \frac{\Delta}{r}} \quad (149)$$

где Δ – длина свободного пробега частицы аэрозоля, K – экспериментально определяемая константа, равная $0.8 \div 1.5$.

Уравнение (149) при $r \gg \Delta$ переходит в закон Стокса, а при $r \ll \Delta$ дает квадратичную зависимость $F_{тр}$ от радиуса частиц.

Частицы аэрозолей перемещаются под действием не только механических сил, но и других градиентов – электрического потенциала и температуры.

Движение частиц в поле температурного градиента называется *термофорезом*, а осаждение частиц на граничных поверхностях под действием термофореза – *термопреципитацией*. Эффекты перемещения частиц под влиянием температуры имеют большое практическое значение: например, являются причиной оседания пыли и сажи вблизи радиаторов, ламп, в трубах и т.д.

Большое практическое значение имеют явления, обусловленные нестабильными и неравновесными электрическими свойствами аэрозолей. Так, процессы движения и оседания частиц в аэрозолях служат причиной грозовых явлений. Изменение условий образования зародышей конденсированных фаз чрезвычайно важно для метеорологии, искусственного дождевания, во всех технологических процессах, связанных с конденсацией паров.

Величина заряда частиц в аэрозолях является случайной и определяется, главным образом, столкновениями с ионами газов, всегда встречающимися в атмосфере. Так как газообразная дисперсионная среда не способ-

на быстро обеспечивать установление равновесия в дисперсной системе, то, в зависимости от свойств аэрозолей и способа ионизации, частицы одинаковых размеров и состава могут иметь различные по величине и даже по знаку заряды. Поэтому характеризовать электрическое состояние частиц аэрозоля можно только статистическими методами.

Среднестатистический заряд частиц связан с флуктуацией, которая приводит к образованию заряда. Из теории Эйнштейна следует, что вероятность такой флуктуации ω и среднеквадратичное значение флуктуируемого параметра $\overline{q^2}$ описываются выражениями:

$$\omega = \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) \quad (150)$$

$$\overline{q^2} = \frac{kT}{d^2 A / dq^2} \quad (151)$$

где A – работа сообщения частице электрического потенциала против сил электростатического отталкивания, или электрическая работа.

Согласно теории электростатики, для сферического конденсатора радиуса r и емкости C потенциал частицы ϕ и электрическую работу A можно рассчитать из выражений (152):

$$\phi = \frac{q}{r}; \quad A = \frac{q^2}{2r} \quad (152)$$

Дифференцируя (152) и подставляя в (151), получаем:

$$\overline{q^2} = \frac{kT}{r} \quad (153)$$

Расчет по уравнению (153) показывает, что заряд частиц аэрозолей весьма мал и составляет всего несколько элементарных зарядов. Так, для частиц с $r=2 \cdot 10^{-7}$ м $q \approx e$.

Статистический подход к рассмотрению электрических свойств аэрозолей является сильно упрощенным, особенно для случая, когда дисперсная фаза представляет собой полярную жидкость, в которой величина заряда определяется главным образом ориентацией диполей в поверхностном слое. По оценке А. Н. Фрумкина, разность потенциалов на границе вода – воздух, обусловленная ориентацией диполей, равна 0,25 В. При возникновении аэрозолей в результате диспергирования жидкой дисперсионной среды следует также учитывать баллоэлектрический эффект, связанный с разрывом двойного электрического слоя диспергируемой поверхности и возникающей в результате этого неравномерностью распределения зарядов на каплях различной дисперсности. Опыт показывает, что крупные и мелкие капли приобретают при диспергировании заряды различных знаков.

Рассмотрим особенности электрических процессов, протекающих в больших объемах аэрозолей, частицы дисперсных фаз которых приобрели заряды одним из указанных выше способов, например, в результате ориентации полярных молекул в поверхностном слое.

Оседание заряженных частиц вызывает возникновение потенциала оседания, или электрического поля в направлении по вертикали. Оседающие капли создают в поле конвективный электрический ток I_s , который можно найти, исходя из объемной концентрации дисперсной фазы v , выраженной через число частиц в единице объема, заряд q и линейную скорость оседания частиц u :

$$I_s = qvu \quad (154)$$

В стационарном режиме протекания процесса ток оседания будет равен встречному объемному току I_v , обусловленному градиентом потенциала, возникающим в процессе оседания, и связанным с удельной электропроводностью дисперсионной среды χ и напряженностью H :

$$I_v = H\chi \quad (155)$$

Тогда сила трения частиц аэрозоля о дисперсионную среду, будет равна силе тяжести, действующей на частицу массой m , за вычетом электрической силы $F=qH$, противодействующей оседанию:

$$6\pi\eta ru = mg - qH \quad (156)$$

Выражая заряд q в уравнении (156) через потенциал ϕ с использованием равенства (152) и проводя соответствующие преобразования, можно рассчитать напряженность поля H , создаваемого аэрозолем:

$$H = \frac{vmg\phi}{6\pi\eta + vr\phi^2} \quad (157)$$

Уравнение (157) позволяет вычислить численные значения напряженности поля, возникающего в атмосфере при оседании жидких частиц аэрозолей, если известен поверхностный потенциал на границе капли. Пусть в воздушном аэрозоле воды с объемной концентрацией $v=10^{-3}$ кг/м³ потенциал поверхности частиц $\phi=0.25$ В, а радиус частиц $r=10^{-5}$ м. Тогда при вязкости $\eta=1.7 \cdot 10^{-5}$ Па·с и удельной электропроводности $\chi=4 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ напряженность электрического поля $H \approx 20$ кВ/м. Полученное значение по порядку близко к наблюдаемым в реальных аэрозолях. При увеличении скорости седиментации в результате конвекции, связанной с ветром и воздушными течениями достигается напряженность поля выше 30 кВ/м, отвечающая пробоем воздуха как диэлектрика и возникновению молнии.

Ионизация частиц аэрозолей облегчает зародышеобразование в насыщенных парах, которое затруднено в связи с высоким давлением паров над частицами малых радиусов. Данное явление имеет большое значение для метеорологии и химической технологии.

Рассмотрим влияние заряда на процесс конденсационного образования новой фазы с термодинамической точки зрения.

Изменение свободной энергии поверхностного слоя в процессах адсорбции ионов на границе раздела фаз в изобарно-изотермических условиях можно записать в виде:

$$\Delta G^s = -SdT + \sigma ds + \bar{\mu}^s dn^s \quad (158)$$

где μ – электрохимический потенциал.

Так как ионы поступают на границу раздела фаз, не изменяя ее состав, то слагаемое $\bar{\mu}^s dn^s$ будет равно электрической работе ϕdq . Тогда уравнение (158) позволяет записать следующие соотношения:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G^s}{\partial s} \right)_{T,q} ; \phi = \left(\frac{\partial G^s}{\partial q} \right)_{T,s} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial q} \right)_{T,s} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial s} \right)_{T,q} \quad (159)$$

Преобразуем производную потенциала равенства (159). Для этого перейдем от поверхности s к радиусу шарообразных частиц r и выразим ϕ через q из уравнения (152). Тогда:

$$\frac{\partial \phi}{\partial s} = \frac{\partial \phi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial s} = -\frac{q}{r^2} \frac{1}{8\pi r} \quad (160)$$

С учетом соотношения (160) уравнение для поверхностного натяжения из (159) следует записать в виде:

$$d\sigma = -\frac{q}{8\pi r^3} dq \quad (161)$$

Интегрируя (161) в пределах от значения σ , отвечающего незаряженной частице, до σ_e для частицы с зарядом q , получаем:

$$\sigma_e = \sigma - \frac{q^2}{16\pi r^3} \quad (162)$$

Согласно уравнению (162), поверхностное натяжение частиц жидкости резко уменьшается с ростом их заряда, что полностью согласуется с теорией электрокапиллярных явлений.

Из уравнения Кельвина (Томсона) (163) следует, что давление пара над искривленной поверхностью зависит от радиуса кривизны и поверхностного натяжения.

$$P = P^0 \exp \left[\frac{2\sigma V_m}{rRT} \right] \quad (163)$$

С учетом (162), уравнение Кельвина (Томсона) для расчета упругости пара P над заряженной каплей жидкости следует записать в виде:

$$P = P^0 \exp \left[\left(\frac{2\sigma}{r} - \frac{q^2}{8\pi r^4} \right) \frac{V_m}{RT} \right] \quad (164)$$

Зависимость давления насыщенного пара над заряженными частицами аэрозоля от радиуса приведена на рис.27.

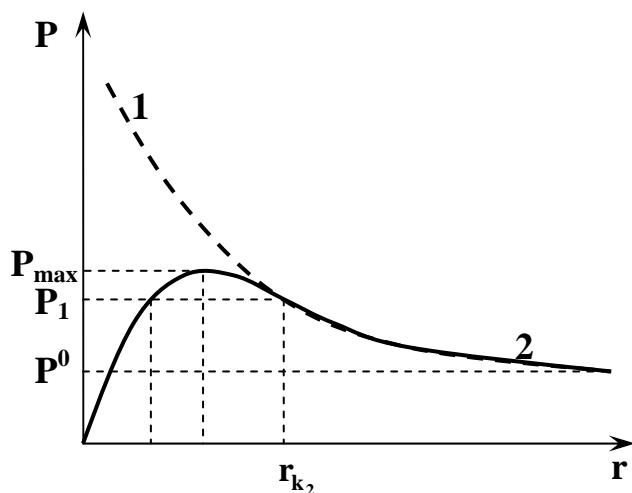


Рис.27. Зависимость равновесных давлений насыщенного пара P над незаряженной – 1 и заряженной – 2 каплями от радиуса r частиц дисперсной фазы аэрозоля; P^0 – давление насыщенного пара при данной температуре

Как следует из рис. 27, при $r \rightarrow \infty$ равновесное давление пара, также как и для незаряженных капель, стремится к давлению над ровной поверхностью. Однако при $r \rightarrow 0$ давление также стремится к нулю, тогда как в случае незаряженных частиц давление возрастает до бесконечности. При определенных значениях радиуса r_{\max} равновесное давление проходит через максимум. Таким образом, заряженные капли высокой дисперсности должны не испаряться, а, наоборот, расти вследствие конденсации пара, так как равновесное давление над ними более низкое, чем давление в окружающей среде. Поэтому в атмосфере пересыщенного пара при $P_1 > P^0$ будет происходить самопроизвольное образование зародышей жидкой фазы и рост их до величины r_{k_1} , отвечающей равновесному давлению P_1 .

Для дальнейшего роста капли необходимы флуктуации с образованием зародыша радиусом r_{k_2} , который может увеличиваться самопроизвольно и неограниченно. Увеличение ионизации способствует образованию дополнительных центров конденсации и является причиной осадков, а также одним из направлений решения проблемы искусственного дождевания.

Электрические свойства аэрозолей используются при разработке технологий очистки газов методами *электрофльтрации*. Разряд, создаваемый электрофильтром, ионизирует частицы аэрозоля, в результате чего происходит электрофорез и осаждение капель на противоположно заряженной поверхности. Электрофльтрация является одним из наиболее эффективных методом очистки отходящих газов.

Таким образом, исследования процессов получения, разрушения и физико-химических свойств аэрозолей имеет исключительно большое значение для различных областей техники и технологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая материал, изложенный в настоящем пособии, считаем необходимым отметить следующее.

Закономерности образования, физико-химические свойства, устойчивость и коагуляция основных типов дисперсных систем определяются поверхностными процессами, протекающими на границе раздела фаз. Поэтому понятия “поверхностные явления” и “дисперсные системы” неразрывно связаны между собой и составляют основу коллоидной химии как науки. В частности, теоретические положения адсорбции, протекающей на межфазных поверхностях в процессах формирования дисперсных фаз, составляют основу теорий устойчивости и коагуляции дисперсных систем различной природы. Вполне очевидно, что вклад поверхностных процессов в общие термодинамические характеристики состояния гетерогенных систем существенно возрастает с увеличением степени дисперсности. Тем не менее поверхностные явления могут оказывать существенное влияние на физико-химические свойства любых гетерогенных систем.

Особую роль поверхностные процессы и поверхностные явления играют в формировании наноструктур и наноразмерных материалов. Независимо от конкретных методик синтеза наноструктур, все методы получения наноматериалов объединяются классическими методами диспергирования и конденсации, принятыми в коллоидной химии. Особую роль в таком синтезе играют способы предварительной подготовки поверхности на атомном уровне, знание закономерностей и природы поверхностных взаимодействий атомов и молекул. Поэтому развитие теории химии наносистем и наноматериалов невозможно без использования классических теоретических положений процессов адсорбции и химии лиофобных дисперсных систем.

Данный вывод подчеркивает значимость знаний в области химии поверхностных явлений и дисперсных систем в процессе фундаментальной подготовки специалистов технологического профиля независимо от выбранного ими направления подготовки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии.- Л.: Химия.- 1984.- 2-е изд.- 368 с.
2. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии.- М.: Химия.- 1988.- 464 с.
3. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии.- Л.: Химия.- 1974.- 1-е изд.- 351 с.
4. Воюцкий С. С. Коллоидная химия.- М.: Высшая школа.- 1975.- 574 с.
5. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ.- М.: Химия.- 1985.- 590 с.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхностей.- М.: Мир.- 1979. - 568 с.
7. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел.- М.: Мир.- 1986.- 488 с.
8. Толмачев А. М. Стехиометрическая теория адсорбции жидких веществ.// Журн. физ. химии.- 1982.- Т. 56, № 8.- С. 2022-2026.
9. Николаев Ю. Т., Якубсон А. М. Анилин.- М.: Химия.- 1984.- С. 106-109.
10. Кагановский А. М. Адсорбция органических веществ из воды.- Л.: Химия.- 1990.- 255 с.
11. Dabrowski A., Jaroniec M. // Acta Chim. Acad. Sci. Hungari.- 1979.- V.99, № 3.- P.255-264.
12. Краткий справочник физико-химических величин./ Под ред. Равделя А. А., Пономаревой А. М.- Л.: Химия.- 1983.- 232 с.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение	3
Глава I. Методы получения и основные физико-химические свойства дисперсных систем	5
I.1. Основные понятия и определения. Классификация дисперсных систем	5
I.2. Методы получения дисперсных систем	10
I.3. Основные физико-химические свойства дисперсных систем	16
I.3.1. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем	16
I.3.1.1 Броуновское движение и диффузия	16
I.3.1.2. Седиментационно-диффузионное равновесие и кинетическая устойчивость дисперсных систем	18
I.3.1.3. Седиментационный анализ дисперсных систем	19
I.3.2. Оптические свойства дисперсных систем	22
I.3.3. Другие отличительные свойства лиофобных дисперсных систем	24
Глава II. Особенности строения и устойчивость лиофобных дисперсных систем	25
II.1. Основные понятия теории устойчивости дисперсных систем	25
II.2. Строение мицеллы лиофобного золя	28
II.3. Механизмы образования двойного электрического слоя	30
II.4. Теории строения двойного электрического слоя	32
II.5. Электрокинетический потенциал лиофобных зольей	39
II.6. Влияние внешних условий на электрокинетический потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем	40
II.7. Влияние добавок электролитов на электрокинетический потенциал и агрегативную устойчивость лиофобных дисперсных систем	41
Глава III. Электрокинетические явления	47
III.1. Общая характеристика электрокинетических свойств дисперсных систем	47
III.2. Электроосмос	48
III.3. Электрофорез	50

III.4. Методы экспериментального определения ζ -потенциала	53
Глава IV. Устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем	54
IV.1. Закономерности электролитной коагуляции лиофобных дисперсных систем	54
IV.2. Коагуляция смесями электролитов	57
IV.3. Кинетика коагуляции лиофобных дисперсных систем	58
IV.4. Кинетика быстрой коагуляции. Теория смолуховского	59
IV.5. Кинетика медленной коагуляции. Теория Фукса	65
IV.6. Термодинамическая теория агрегативной устойчивости дисперсных систем	66
IV.7. Расклинивающее давление как основная характеристика устойчивости дисперсных систем	69
IV.8. Теория устойчивости гидрофобных коллоидов Дерягина–Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО)	72
IV.8.1. Основные положения теории ДЛФО	72
IV.8.2. Электростатическая составляющая расклинивающего давления и энергия отталкивания частиц дисперсных фаз в теории ДЛФО	74
IV.8.3. Энергия притяжения частиц дисперсных фаз в теории ДЛФО	77
IV.8.4. Потенциальные кривые парного взаимодействия Теории ДЛФО	79
IV.8.5. Коагуляция лиофобных дисперсных систем в теории ДЛФО	81
Глава V. Физико-химические свойства основных классов дисперсных систем	84
V.1. Физико-химические свойства растворов коллоидных поверхностно-активных веществ	84
V.2. Физико-химические свойства, методы получения и практическое применение эмульсий	91
V.3. Физико-химические свойства, методы получения и практическое применение пен	96
V.4. Аэрозоли. Физико-химические свойства, методы получения и практическое применение	98
Заключение	104
Литература	105

Улитин Михаил Валерьевич
Филиппов Дмитрий Вячеславович
Лукин Михаил Викторович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, УСТОЙЧИВОСТЬ И
КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие

Редактор *****

Подписано в печать **. **. **. **. **. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л. **. Уч.-изд. л. **. Тираж 200 экз. Заказ **

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и
финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7