

**Белорусский государственный университет  
Химический факультет**

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**  
**Опорный конспект лекций для студентов**  
**специальности 1-31 05 01 «Химия»**

**доцент, к.х.н.**

**ст. препод., к.х.н.**

**Савицкая Т. А.**

**Котиков Д. А.**

**Минск, 2008**

УДК 544.77(076.5)  
ББК 24.6я73  
С13

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор *С. А. Мечковский*;  
кандидат химических наук, доцент *Т. А. Шичкова*

Рекомендовано Ученым советом  
химического факультета  
25 июня 2007 г., протокол № 8

**Савицкая Т. А.**

С13 Коллоидная химия: опорный конспект лекций для студентов специальности 1-31 05 01 «Химия» / Т. А. Савицкая, Д. А. Котиков. – Мн.: БГУ, 2008. – 120 с.

Пособие содержит в сжатой форме основные положения курса лекций по коллоидной химии.

Для студентов химического факультета

УДК 544.77(076.5)  
ББК 24.6я73

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Данный конспект в сжатой форме содержит основные положения курса лекций по дисциплине «Коллоидная химия» и указания на литературные источники, чтение которых в сочетании с посещением лекций позволит вам получить полное представление о физико-химических основах науки о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

Курс рассчитан на 14 лекций и состоит из 12 основных разделов:

1. Введение в коллоидную химию.
2. Молекулярные взаимодействия и особые свойства поверхностей раздела фаз.
3. Образование дисперсных систем.
4. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.
5. Адсорбция на поверхности раздела фаз.
6. Электрические свойства дисперсных систем.
7. Оптические свойства коллоидных систем.
8. Устойчивость дисперсных систем.
9. Лиофильные коллоидные системы.
10. Строение и свойства аэрозолей, пен, эмульсий.
11. Основы физико-химической механики.
12. Коллоидно-химические основы охраны окружающей среды.

Разделы 7 и 10 вам предстоит изучить самостоятельно, руководствуясь Программой дисциплины. Разделы 9, 11, 12 рассматриваются на семинарских занятиях.

# ЛЕКЦИЯ

## 1

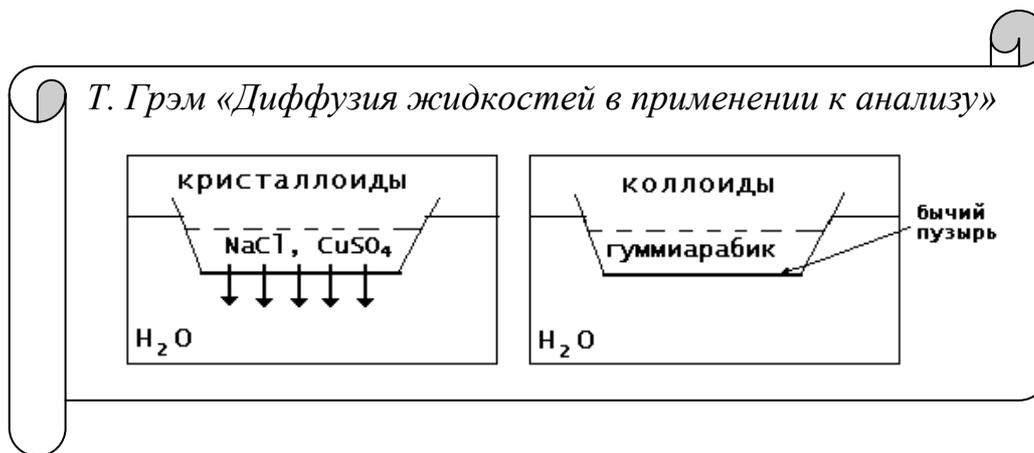
### ИСТОРИЯ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Практическое использование дисперсных материалов и связанных с ними процессов и поверхностных явлений было известно в первоначальной ремесленной химии еще во времена глубокой древности, отстоящие от нас на тысячелетия и относящиеся к древней культуре Индии, Китая, Египта, Греции и других стран (краски и окрашивание тканей, керамика и глазури, цветное стекло, изготовление мыл и др.).



Однако свою историю коллоидная химия отсчитывает с 1861 г., с открытия Т. Грэмом коллоидных растворов. Коллоидами Грэм назвал вещества, которые образуют водные растворы с клееподобными свойствами и не проходят через полупроницаемые перегородки – мембраны. По гречески *колла* (ἄλλα) означает клей, *эйдос* (εἶδος) – вид.

В коллоидных растворах мельчайшие частицы вещества образуют одну фазу, а среда, в которой они находятся, – другую. Вещества, дающие молекулярные или ионные растворы, Грэм назвал кристаллоидами. Эти вещества, как писал Грэм в своей работе «Диффузия жидкостей в применении к анализу», не задерживаются мембраной.



Далее следовал «химический» период развития коллоидной химии, и до конца XIX века усилия исследователей были направлены на синтез различных коллоидов – неорганических, органических, белковых. Уже к 1910 г. было известно несколько методов получения хлорида натрия –

типичного «кристаллоида» в коллоидном состоянии в органических средах. Позднее П. Веймарн получил более 200 золей из типичных кристаллоидов. Таким образом, стала понятна условность названия «коллоиды» и пришло понимание того, что большинство веществ могут быть получены в коллоидном, т. е. дисперсном состоянии, которое обеспечивает появление специфических свойств. *Все это позволило говорить о коллоидном состоянии вещества как о всеобщем состоянии материи, промежуточном между молекулярным состоянием (атомы, ионы, молекулы) и макросостоянием.* Важно понимать, что свойства вещества в коллоидном состоянии определяет не его природа, а *размер* частиц.

Исследования зависимости свойств систем от размера частиц составили содержание следующего этапа в развитии представлений об объектах коллоидной химии. Главным результатом этого этапа явился вывод о том, что к *признакам объектов коллоидной химии* относится не только *дисперсность*, но и *гетерогенность*.



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

**Современная коллоидная химия** – своеобразная пограничная область знания. Тесные контакты с другими науками способствовали созданию экспериментальной базы, объединяющей собственные, исторически сложившиеся, и современные методы исследования, заимствованные из других наук.

***Классические коллоидно-химические методы исследования:***

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

***Методы исследования, заимствованные из других наук:***

Рентгенофазовый анализ, спектральные методы (ЯМР – ядерный магнитный резонанс, ЭПР – электронный парамагнитный резонанс, оптическая, УФ- и ИК-спектроскопии, эллипсометрия), электронная микроскопия (просвечивающая, сканирующая), атомно-силовая микроскопия, флуоресцентная микроскопия и др. Перспективны современные физические методы исследования поверхности с использованием медленных электронов, масс-спектрометрия вторичных ионов и т. п.

Тенденция развития коллоидной химии на современном этапе: *химические* процессы в коллоидных системах (химические реакции в микроэмульсиях, тонких пленках, адсорбционных слоях, пенах, гелях; мицеллярный катализ и т. п.).

Современная коллоидная химия – крупная область химической науки, изучающая *свойства веществ в дисперсном состоянии и поверхностные явления в дисперсных системах.*

*Поверхностные явления* (ПЯ) – процессы, происходящие на границе раздела фаз, в межфазном поверхностном слое, и возникающие в результате взаимодействия контактирующих фаз, имеющих различный состав и строение.

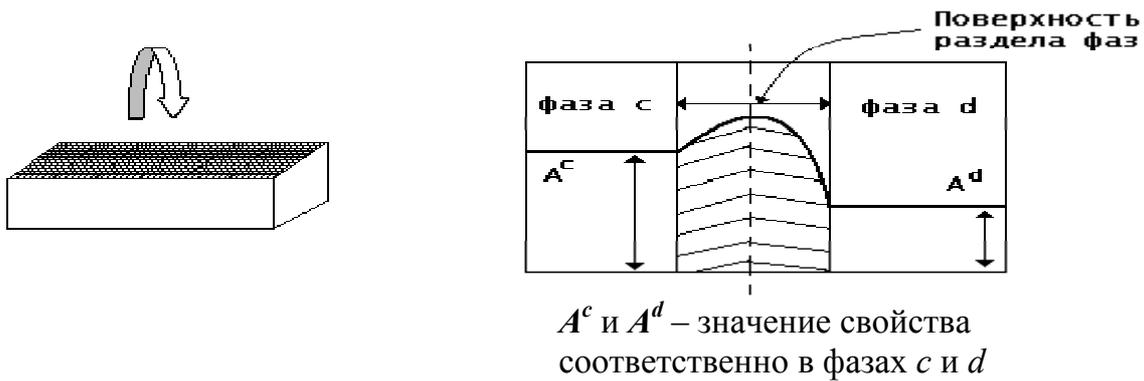
Понятие «*поверхность*» в коллоидной химии отлично от геометрического:

**В геометрии**

Поверхность имеет площадь, но не имеет толщины. Это общая часть двух смежных областей пространства.

**В коллоидной химии**

Поверхность раздела фаз – это граничная область между фазами, конечный по толщине слой, в котором происходит изменение свойств от значений, характерных для одной фазы, до значений, характерных для другой.

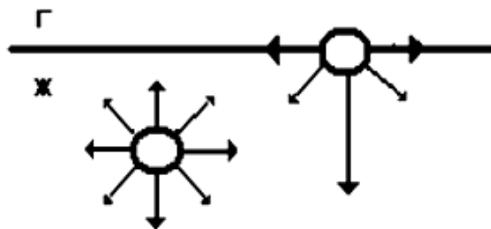


Итак, поверхность раздела фаз – это не просто граница, не имеющая толщины. На границе раздела фаз формируется поверхностный слой (межфазная поверхность) толщиной в один или несколько молекулярных размеров (диаметров). Теория Гиббса рассматривает поверхностный слой вещества как самостоятельную фазу, термодинамические параметры которой отличаются от аналогичных параметров объемной фазы того же вещества. Например, структура поверхности жидкости будет отличаться от структуры жидкости во внутреннем объеме.

В чем же причина поверхностных явлений? Пусть из двух соседних фаз в первой межмолекулярные взаимодействия сильнее, чем во второй. Тогда в этой фазе важнейшее свойство поверхностного слоя состоит в том, что находящиеся в нем молекулы обладают избыточной энергией (по сравнению с молекулами внутренней части той же фазы).

Для внутренних молекул равнодействующая всех межмолекулярных взаимодействий равна нулю, а для поверхностных молекул она направлена перпендикулярно поверхности внутрь фазы.

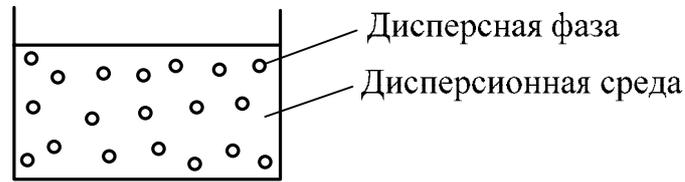
*Догадались почему?*



Следовательно, для выведения молекул из объема на поверхность надо преодолеть эту силу, т. е. совершить работу и сообщить молекулам определенную энергию. Увеличение площади поверхности приводит к увеличению числа поверхностных молекул и поверхностная энергия возрастает.

*Следовательно, молекулы, находящиеся в поверхностном слое, являются «особыми» с точки зрения энергетического состояния. Доля «особых» молекул возрастает с уменьшением размера частиц.*

Поверхностные явления присущи всем системам, имеющим поверхность раздела фаз, но сильнее всего они проявляются в дисперсных системах, которые являются гетерогенными и имеют высокоразвитую поверхность.

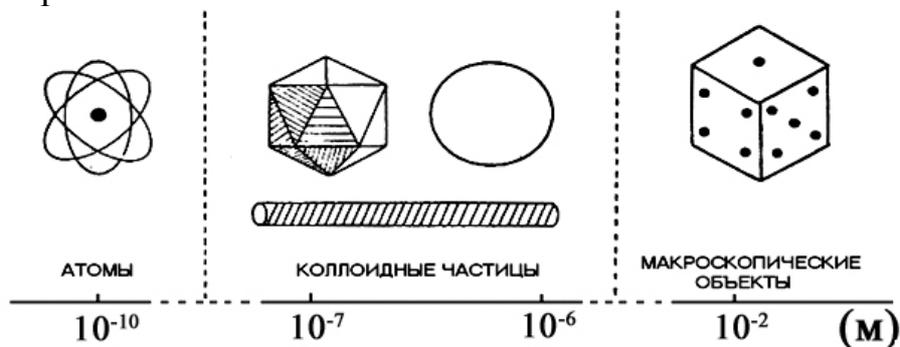


Схематическое изображение дисперсной системы

Дисперсная система – такая многофазная система (по крайней мере, двухфазные), в которой одна из фаз является раздробленной (т. е. представлена более или менее крупными частицами) и распределена во второй (непрерывной) фазе. Необходимым условием существования дисперсных систем является нерастворимость ДФ в ДС.

Реальный окружающий нас мир, как и мы сами, состоит из дисперсных систем.

*Частицы какого размера следует рассматривать как коллоидные?* Коллоидные частицы занимают промежуточное положение между атомами и макроскопическими объектами:



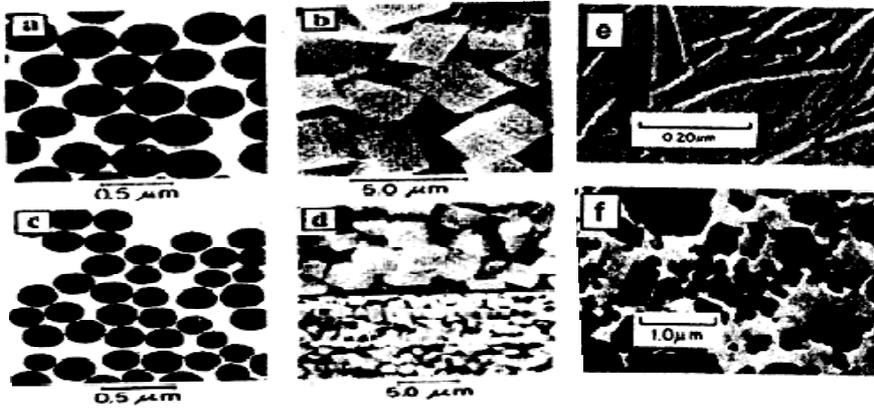
**Если представить себе обычную молекулу величиной с маленькую крупинку сахара, то коллоидные частицы средних размеров оказались бы величиной с яблоко!**

Термин «коллоид» относится к любому веществу независимо от его химического состава, структуры, геометрической формы, агрегатного состояния, **если, по крайней мере, один из его размеров менее 1 мкм, но более 1 нм.**

Это определение дано в традиционном понимании «коллоидно-дисперсных» систем, для которых характерно активное участие частиц в броуновском движении с вытекающими отсюда молекулярно-

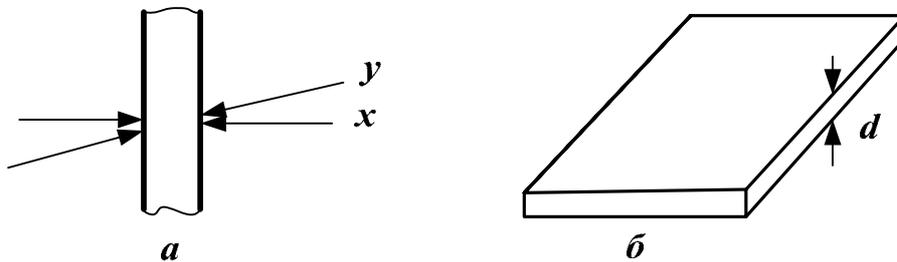
кинетическими явлениями (диффузия, осмос). Рассматриваемый современной коллоидной химией диапазон размеров шире: от больших, чем простые молекулы, до видимых невооруженным глазом, т. е. от  $10^{-9}$  до  $10^{-4}$  м.

Форма частиц дисперсной фазы может быть различной:



Электронные микрофотографии коллоидных частиц сульфидов цинка  $ZnS$  (a) и свинца  $PbS$  (b), фосфата магния  $Mg_3(PO_4)_2$  (c), карбоната кадмия  $CdCO_3$  (d), вируса табачной мозаики (e) и сажи (f)

Помимо частиц в качестве дисперсной фазы могут быть нити, волокна, а также пленки. Нити (a), например, имеют два размера, определяющих дисперсность, пленки (б) – один.



Если размер, определяющий дисперсность, у всех частиц одинаков, то подобную систему называют монодисперсной, например, пыльца некоторых растений, полученные синтетическим путем полимерные микросферы и т. п. Если в системе присутствуют частицы различных размеров, то такая система называется полидисперсной.

### Литература

1. С. 9–20;
2. С. 7–12 (6–11);
3. С. 9–12, 15–19 (10–14, 17–21);
4. С. 5–14 (8–15).

# ЛЕКЦИЯ

## 2

### КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

#### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРЕДЫДУЩЕЙ ЛЕКЦИИ:

- Коллоидная химия – это наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях (ПЯ).
- ПЯ обусловлены наличием на МФП поля нескомпенсированных межатомных, межмолекулярных сил, избытка энергии.
- МФП – это конечный по толщине слой, в котором происходит изменение свойств при переходе от фазы к фазе.
- Нет веществ «коллоидов» и «кристаллоидов», а есть универсальное дисперсное состояние, в котором, в зависимости от условий, могут находиться любые вещества (металлические, неметаллические, органические, биоорганические).
- Главные признаки объектов КХ – гетерогенность и дисперсность.
- Основная и важнейшая особенность коллоидного состояния заключается в том, что значительная доля всей массы и энергии системы сосредоточена в межфазных поверхностных слоях.

В коллоидной химии, как во всякой науке, имеющей дело со множеством объектов, необходима классификация дисперсных систем. Рассмотрим кратко те классификации, которые получили наибольшее распространение.

#### 1. Классификация дисперсных систем в зависимости от размера коллоидных частиц:

Класс систем	Размер частиц $d$		Дисперсность, $m^{-1}$	Число атомов в одной частице	Отдельные представители
	мкм	м			
Грубодисперсные	$> 10$	$> 10^{-5}$	$< 10^5$	$> 10^{18}$	Сахар-песок, пены, грунт, крупа, капли дождя, гранулы лекарств
Среднедисперсные	0,1–10	$10^{-7}$ – $10^{-5}$	$10^5$ – $10^7$	$> 10^9$	Растворимый кофе, эритроциты, сахарная пудра, сажа

Высокодисперсные	0,001–0,1	$10^{-9}$ – $10^{-7}$	$10^7$ – $10^9$	$10^9$ – $10^3$ и менее	Сок растений, рубиновые стекла, золи, наночастицы металлов, нитевидные кристаллы
Наноразмерные	1–10	$10^{-9}$ – $10^{-8}$	$10^8$ – $10^9$	десятки	нанотрубки, наночастицы металлов и полимеров, цилиндрические мицеллы ПАВ, пленки Ленгмюра-Блоджетт, микроэмульсии

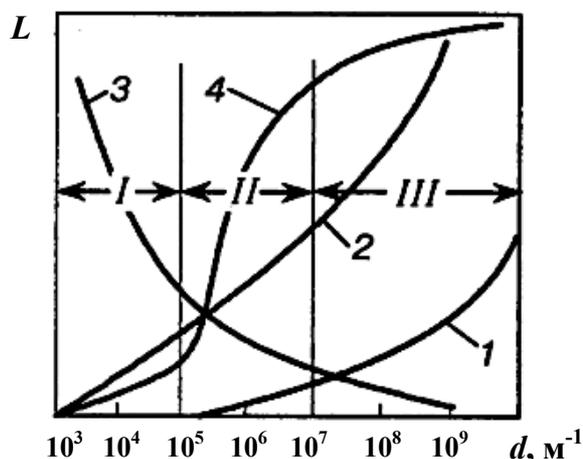


**Высокодисперсные системы называют также ультрадисперсными. Внутри этого класса систем выделяют нанодисперсные или наноразмерные системы, размер частиц которых составляет десятки нанометров. Эта область размеров соответствует предельной степени дисперсности, при которой коллоидная система еще сохраняет одно из главных свойств – гетерогенность. По оценкам П. А. Ребиндера предельно малый размер частиц, для которых может быть применимо понятие фазы, составляет около 1 нм (несколько молекулярных диаметров). Размеры частиц в значительной степени определяют свойства дисперсной системы в целом.**

**Свойства дисперсных систем ( $L$ ) в зависимости от дисперсности ( $D$ ):**

- 1 – рассеяние света и молекулярно-кинетические;
- 2 – удельная поверхность;
- 3 – скорость оседания;
- 4 – физико-химические.

*I, II, III – грубо-, средне- и высокодисперсные системы*



**Поджечь кусок сахара даже в пламени горелки не так-то просто; в то же время достаточно небольшой искры, чтобы взвешенная в воздухе сахарная пыль загорелась, и произошел взрыв. При горении 1 г сахара, распыленного в  $3,7$   $dm^3$  воздуха, развивается температура до  $4300$   $^{\circ}C$ , а давление может превысить  $20$  атм.**



**Изменение физико-химических свойств наночастиц по сравнению с макрофазами иллюстрируют следующие примеры:**

- ▶ для наночастиц многих металлов и полупроводников (Ag, Au, Pb, Sn, In, Bi, Ga, CdS) наблюдается сильное понижение температуры плавления;
- ▶ наноразмерные частицы обладают повышенной химической активностью, проявляющейся в увеличении скорости химических реакций с их участием. Это свойство используется при создании катализаторов.

Для характеристики дисперсных систем принято использовать величины:

- *характеристический размер  $a$* . Если частица сферическая, в качестве характеристического размера рассматривается *диаметр* частицы  $d$ ,

- *дисперсность*  $D = \frac{1}{a} \left[ \frac{1}{\text{м}} \right]$ ,

- *удельная поверхность* – отношение площади межфазной поверхности к объему или массе дисперсной фазы:

$$S'_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{МФП}}}{V_{\text{ф}}} \left[ \frac{\text{м}^2}{\text{м}^3} = \frac{1}{\text{м}} \right];$$

$$S''_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{МФП}}}{m_{\text{ф}}} = \frac{S_{\text{МФП}}}{V_{\text{ф}} \cdot \rho_{\text{ф}}} = \frac{S'_{\text{уд}}}{\rho_{\text{ф}}} \left[ \frac{\text{м}^2}{\text{кг}} \right].$$

Для сферических частиц:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{частиц}}}{V_{\text{частиц}}} = \frac{n4\pi r^2}{n \frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}, \quad \text{где } n - \text{число частиц, } r - \text{радиус частиц}$$

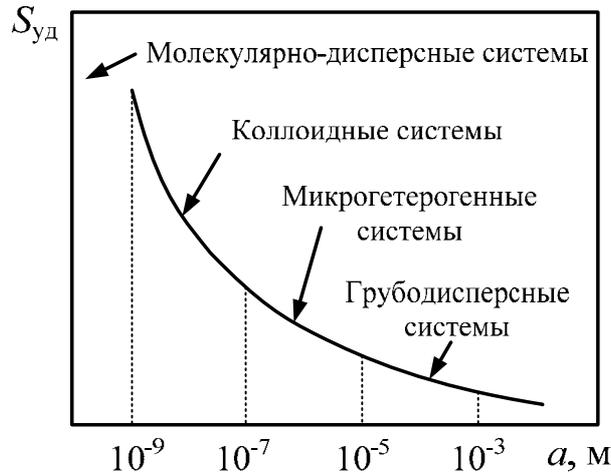
Таким образом, удельную поверхность системы, состоящую из сферических частиц, можно определить, зная радиус частиц.



*С уменьшением размера частиц удельная поверхность увеличивается!*

$$S_{\text{уд}} = 0,05 \text{ м}^2/\text{г} \quad S_{\text{уд}} = 5 \text{ м}^2/\text{г} \quad S_{\text{уд}} = 500 \text{ м}^2/\text{г}$$

Изменение удельной поверхности дисперсных систем в зависимости от размеров частиц:



**2. Классификация по числу характеристических размеров частиц ДФ (размеров, которые определяют дисперсность) или по топографическому признаку:**

ДФ		Название системы	Представители
Число размеров	Вид		
Три	Твердые частицы, капли, пузырьки	Корпускулярная (лат. <i>corpuscular</i> – частица)	Почва, аэрозольные частицы, порошок цемента и бетона, мука, молоко, майонез, кофе
Два	Нити, волокна, капилляры, поры	Фибриллярная (лат. <i>fibrila</i> – нить)	Древесина, ткани, пористые вещества, хлеб, сухари, волосы, кожа, паутина
Один	Пленки, мембраны	Ламинарная (лат. <i>lamina</i> – пленка)	Жидкие пленки, в том числе и нефти на жидкой и твердой поверхностях, тонкие пленки (мембраны)

**3. Классификация по характеру взаимодействия между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды** пригодна лишь для систем с жидкой дисперсионной средой. Под взаимодействием фаз дисперсных систем подразумевают процессы сольватации (гидратации), т. е. образование сольватных (гидратных) оболочек из молекул ДС вокруг частиц ДФ. Системы, в которых сильно выражено взаимодействие час-

тиц ДФ с ДС, называются *лиофильные* (от греч. *лиос* – жидкость, *фило* – люблю). Если частицы ДФ состоят из вещества, слабо взаимодействующего со средой, системы являются *лиофобными* (от греч. *фобо* – ненавижу). В том случае, когда дисперсионной средой является вода, эти два класса можно называть соответственно *гидрофильными* и *гидрофобными* системами.

Вид системы	Характер образования	Термодинамическая устойчивость к коагуляции	Взаимодействие между фазами	Представители
Лиофобные	Принудительное образование в результате диспергирования и конденсации	Термодинамически агрегативно неустойчивы	Слабое	Золи, суспензии, эмульсии
Лиофильные	Самопроизвольное диспергирование	Термодинамически агрегативно устойчивы	Сильное	Критические эмульсии, мицеллярные растворы ПАВ, растворы некоторых ВМС, (белков и др.)

**4. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды** наиболее распространена. Возможны девять комбинаций ДФ и ДС в различных их агрегатных состояниях. Однако системы Г/Г обычно не фигурируют в классификации вследствие неограниченной взаимной растворимости газов. *Необходимое условие образования дисперсной системы – ограниченная растворимость вещества ДФ в ДС!*

ДФ/ДС	Характеристика по размеру частиц	Тип системы	Примеры
Т/Ж	Гд	Суспензии (концентрированные суспензии – пасты)	Взвеси в природных водах, сточные воды, зубная паста
	Вд	Золи	Золи металлов в воде

Ж/Ж	Гд	Эмульсии (концентрированные эмульсии – кремы)	Продукты питания (молоко, сметана), фармацевтические и косметические препараты, смазочно-охлаждающие жидкости, нефть, эмульсионные пленки (биомембраны)
	Вд	Микроэмульсии	Промывочные жидкости для увеличения нефтеотдачи скважин
Г/Ж	Гд Вд	Газовые эмульсии Пены	Пена шампанского, пива, мыльная пена
Т/Т	Гд	Сплавы	Сплавы металлов, магниты
	Вд	Твердые коллоидные растворы	Минералы, рубиновые стекла Кремля, эмали, металло-керамические композиции (керметы, ситаллы), некоторые драгоценные и полудрагоценные камни (рубин)
Ж/Т	–	Пористые тела, заполненные жидкостью, капиллярные тела, гели	Жемчуг, неблагородный опал, почвы, яблоко
Г/Т	–	Пористые и капиллярные системы, ксерогели	Активированный уголь, силикагель, пемза, хлеб, сыр, шоколад, пенопласт, древесина, шерстяные, хлопчатобумажные и др. ткани, фетр, войлок, бумага,
Т/Г	Гд Вд	Аэрозоли Пыли, дымы	Табачный дым, промышленные выбросы в атмосферу, пыльные бури, аэрозоли лекарственных веществ
Ж/Г	Гд Вд	Аэрозоли Туманы	Кучевые облака, растворы газов в жидкостях (природные растворы O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> ), моторное топливо в камере сгорания, духи
Г/Г		–	



Возможно существование ДС из одной фазы. На высоте 300 км от поверхности Земли нет воздуха (одна молекула приходится на 1000 м<sup>3</sup> объема), а раздробленная космическая пыль и метеориты существуют; в вакууме, т. е. в безвоздушном пространстве, могут возникать гомогенные дисперсные системы, состоящие из одной раздробленной фазы.

**5. Классификация по степени взаимодействия частиц ДФ.** Согласно этой классификации дисперсные системы по кинетическим свойствам разделяются на два класса:

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

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

## КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Растворы полимеров, являющихся высокомолекулярными соединениями (ВМС), занимают особое место в коллоидной химии.

*Эволюция взглядов на природу растворов полимеров:*

- 60-е годы XIX-го века. Растворы полимеров – лиофильные коллоиды. Типичные объекты КХ на этом этапе – растворы желатины, гуммиарабика, крахмала, обладающие клееподобными свойствами.
- 30-е годы XX-го века. Растворы полимеров – истинные растворы. Они исключены из объектов КХ в связи с установлением применимости к ним правила фаз (показано на примере растворов эфиров целлюлозы). Физико-химия полимеров выделяется из коллоидной химии в самостоятельную область химии.
- 80-е годы XX-го века. Оказалось, что вопрос о том, возникают ли при растворении высокомолекулярных веществ только коллоидные или только истинные растворы, ставился неправильно: в зависимости от условий они могут образовывать растворы как истинные, так

и коллоидные. В растворах полимеров имеет место ассоциация как внутри одной макромолекулы (переход от состояния статистического клубка в сжатое глобулярное состояние), так и нескольких макромолекул (надмолекулярные образования). Размеры ассоциатов соизмеримы с размерами частиц высокодисперсных систем. Постепенно начала складываться коллоидная химия полимеров как составная часть коллоидной химии.

#### *Свойства растворов полимеров*

↳ как коллоидных растворов:

способность переходить в золь из истинного раствора при замене растворителя, гелеобразование, броуновское движение, диффузия, рассеяние света, образование ассоциатов молекул, размеры которых соизмеримы с размерами частиц высокодисперсных систем (элементы гетерогенности);

↳ как истинных растворов:

лиофильность, самопроизвольное образование, гомогенность в определенных условиях, термодинамическая устойчивость;

↳ специфические:

высокая вязкость даже сравнительно разбавленных растворов, набухание перед растворением, способность к волокну- и пленкообразованию.

*Схематическое изображение перехода клубок–глобула:*



**?** *А может быть вы знаете такие системы на основе полимеров, которые являются типичными объектами коллоидной химии?*

#### *Литература*

1. С. 15–20, 22–28, 417–418, 451–468;
2. С. 12–23, 324–349 (11–21, 294–315);
3. С. 11–17, 351–372 (12–19, 305–325);
4. С. 9–14, 264–266 (5–7, 236–238).

## ЛЕКЦИЯ

### 3

## МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРЕДЫДУЩЕЙ ЛЕКЦИИ:

- Основные характеристики дисперсности:

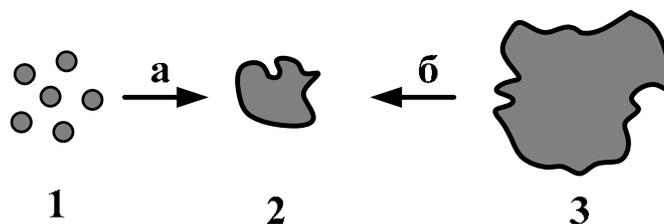
$$a; \quad \frac{1}{a}; \quad S_{уд} = k \cdot a^{-1}, \text{ где } k - \text{коэффициент формы.}$$

$$\text{Например, для сферических частиц: } S_{уд} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}.$$

- Именно линейные размеры, а не вес и не число атомов в частице определяют область коллоидной степени дисперсности.
- Разнообразные варианты классификации коллоидных систем основаны на:
  - различии размеров частиц ДФ (*грубодисперсные и среднедисперсные*, частицы которых оседают в гравитационном поле, задерживаются бумажными фильтрами и видимы в оптический микроскоп; *высокодисперсные*, частицы которых не оседают, задерживаются только ультрафильтрационными мембранами и видимы только в ультрамикроскоп);
  - различном числе характеристических размеров дисперсной фазы (*корпускулярные, фибриллярные, ламинарные*);
  - различном взаимодействии ДФ и ДС (*лиофильные и лиофобные*);
  - наличии или отсутствии взаимодействия между частицами ДФ (*свободнодисперсные и связнодисперсные*);
  - различном агрегатном состоянии ДФ и ДС.
- Растворы полимеров занимают особое место в коллоидной химии, поскольку обладают свойствами истинных растворов и признаками коллоидных систем.

Для того чтобы получить коллоидный раствор или золь, необходимо выполнить два условия: 1) создать в жидкости твердые или жидкие нерастворимые частицы коллоидной степени дисперсности; 2) обеспечить устойчивость этих частиц, предохранив их от слипания друг с другом (от коагуляции), т. е. стабилизировать систему. Стабилизация коллоидных систем может производиться путем введения в систему нового компонента – стабилизатора, который адсорбируется на поверхности коллоидных частиц и придает частицам заряд и (или) образует защитную оболочку.

Свободнодисперсные системы (порошки, суспензии, эмульсии, золи) можно получить двумя способами: *диспергированием* (а) и *конденсацией* (б):



Диспергирование основано на получении из сплошного и крупного по размерам тела 3 более мелких частиц дисперсной фазы 2.

Конденсация, напротив, связана с укрупнением частиц 1, в том числе и частиц молекулярных размеров, до частиц определенного класса дисперсных систем 2.

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



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

Диспергирование может быть *самопроизвольным* и *несамопроизвольным*.

*Самопроизвольное диспергирование характерно для лиофильных систем.*

Термодинамическая возможность самопроизвольного процесса, в том числе и диспергирования, определяется условием  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ .

Для диспергирования необходимо затратить определенную работу или эквивалентное ей количество энергии. Эти затраты определяются изменением энтальпии  $\Delta H$ . Для разрушения существующих связей внутри тела необходимо преодолеть когезионное взаимодействие (*когезию*) (связь между молекулами, атомами или ионами) внутри тела в пределах одной фазы и затратить определенную работу, которая называется работой когезии,  $W_k$ . Применительно к идеальному твердому телу величину  $W_k$  называют когезионной прочностью. После образования новых поверхностей раздела фаз на межфазной границе возникает *адгезия* (связь между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте). В результате адгезии поверхностная энергия уменьшается на

величину, которая характеризует работу адгезии  $W_a$ . Поэтому изменение энтальпии при диспергировании можно представить  $\Delta_{\text{дисп}}H = W_k - W_a$ .



**Поясним это условие примером. Для того чтобы из куска теста получить несколько комков, необходимо преодолеть взаимодействие частиц самого теста, т. е. его когезию ( $W_k$ ). Вновь образовавшаяся поверхность комков характеризуется определенной адгезией по отношению к окружающей среде, т. е. адгезией между тестом и воздухом или какой-либо другой поверхностью ( $W_a$ ).**

При самопроизвольном диспергировании:

$$\Delta H < 0, \quad \Delta S > 0, \quad \Delta G < 0, \quad W_a > W_k$$

К лиофильным системам относятся критические эмульсии, высокодисперсные золи парафина в углеводородах, водные растворы эмульсолов – углеводородов с большим содержанием (10–40 %) мыл, растворы мицеллообразующих ПАВ и т. д.

Согласно Ребиндеру и Щукину, самопроизвольное отщепление частиц коллоидных размеров от макрофазы возможно, если межфазное натяжение мало. В этом случае работа, затрачиваемая на образование новой поверхности, компенсируется уменьшением энтальпии в процессе сольватации и ростом энтропии за счет участия образующихся частиц в броуновском движении.

*Критерий Ребиндера – Щукина* образования лиофильных систем:

$$\sigma \leq \frac{\beta k_B T}{d^2}$$

где  $d$  – линейный размер частиц,

$\beta$  – коэффициент, учитывающий форму частиц и изменение энтропии.

При несамопроизвольном диспергировании:

$$\Delta H > 0, \quad \Delta S > 0, \quad \Delta G > 0, \quad W_a < W_k$$

*Несамопроизвольное диспергирование* характерно для лиофобных систем. Здесь процесс диспергирования осуществляется за счет внешней энергии.



**Примерно 5 % производимой в мире энергии расходуется на процесс диспергирования.**

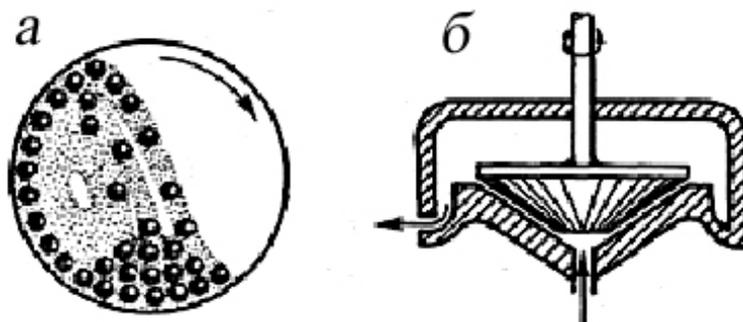
Несамопроизвольное диспергирование бывает:

- *механическое*;
- *физическое* (диспергирование ультразвуком, электрическими методами);
- *физико-химическое* (пептизация).

Механическое диспергирование в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы:

- измельчение, истирание, раздавливание и т. д.;
- распыление;
- барботаж.

Измельчение проводят в мельницах различной конструкции, например в шаровых (а) или коллоидных (б) мельницах.



В шаровых мельницах получают частицы размером  $6 \cdot 10^4$  нм при сухом помоле и менее  $10^3$  нм при мокром; в коллоидных – 100 нм и менее.



**Помол в коллоидных мельницах осуществляется очень быстро. До изобретения коллоидной мельницы графит, например, растирали на шаровых мельницах, и на это уходило 15–20 суток. Коллоидные мельницы выполняют эту работу за 15–20 минут.**

Измельчением получают системы типа Т/Г, Т/Ж, распылением – Ж/Г, Ж/Ж, барботажем – Г/Ж.

Разрушение материалов в процессе диспергирования может быть облегчено при использовании *эффекта Ребиндера* – адсорбционного понижения прочности твердых тел. Этот эффект заключается в уменьшении поверхностной энергии с помощью поверхностно-активных веществ.

Диспергирование ультразвуком высокой частоты эффективно лишь в том случае, если диспергируемое вещество обладает малой прочностью. При действии на суспензию ультразвука возникают механические колебания (порядка нескольких тысяч в 1 с), которые разрывают частицы

на более мелкие. Таким путем получают органозоли хрупких металлов, гидрозолы серы, графита, гидроксидов металлов, различных полимеров.

При диспергировании в электрических аппаратах избыток электрических зарядов сообщается распыляемой жидкости, и в результате отталкивания одноименных зарядов происходит дробление жидкости на капли.

К физико-химическому диспергированию относится метод *пептизации*. Пептизацией называют переход осадков под действием пептизаторов в состояние коллоидного раствора. Пептизировать можно только «свежие» (свежеприготовленные) осадки, в которых частицы коллоидного размера соединены в более крупные агрегаты через прослойки ДС. По мере хранения осадков происходят явления рекристаллизации и старения, приводящие к сращиванию частиц друг с другом, что препятствует пептизации.

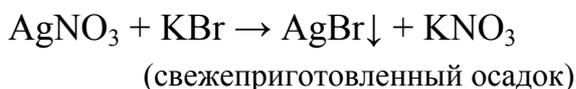
Различают пептизацию:

- адсорбционную;
- диссолюционную;
- промывание осадка растворителем.

Рассмотрим получение золь методом пептизации на примерах:

*Получение золя бромида серебра адсорбционной пептизацией.*

Приготовим осадок бромида серебра AgBr:



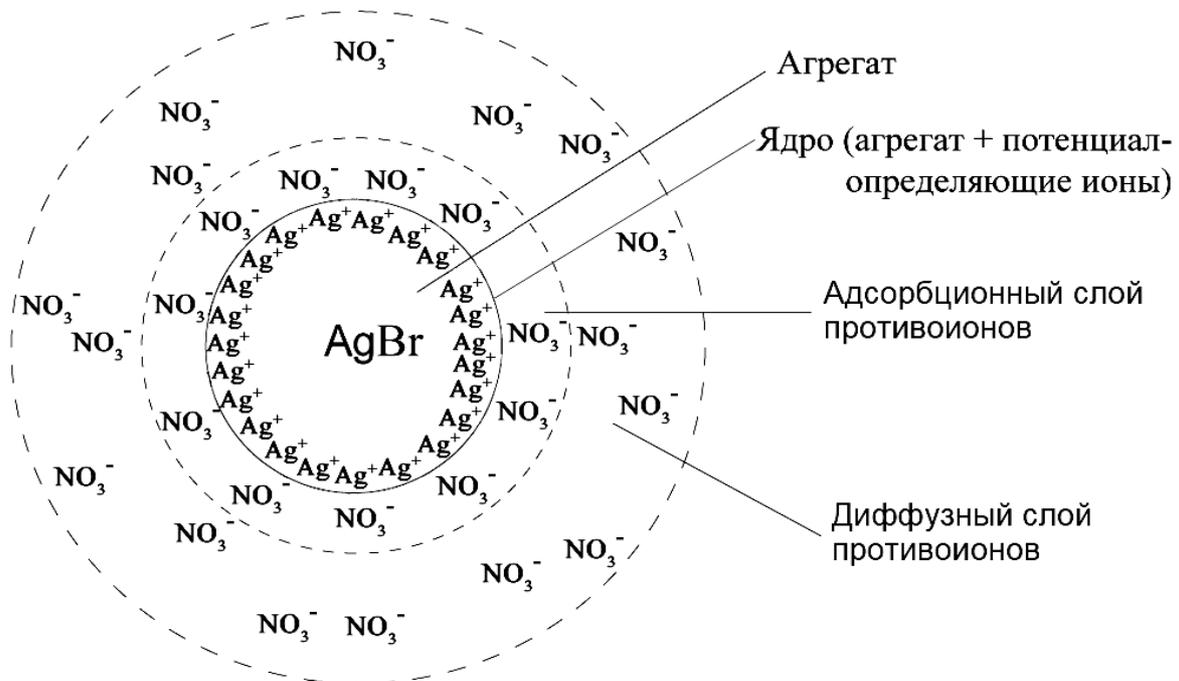
Возьмем избыток AgNO<sub>3</sub> (который играет роль пептизатора). При этом образуется золь, структурная единица дисперсной фазы которого называется *мицеллой*.

Как происходит образование мицеллы? Ионы Ag<sup>+</sup> (потенциалопределяющие ионы) адсорбируются на поверхности частиц осадка AgBr, заряжая их положительно, к положительно заряженной поверхности образовавшегося *ядра* мицеллы притягиваются ионы противоположного знака – *противоионы* (ионы NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Часть этих ионов, составляющая *адсорбционный слой*, прочно удерживается у поверхности ядра за счет электростатических и адсорбционных сил. *Ядро* вместе с *адсорбционным слоем* составляет *коллоидную частицу*. Остальные *противоионы* связаны с ядром только электростатическими силами. Эти противоионы образуют *диффузный слой*. Наличие заряда у коллоидных частиц приводит к их отталкиванию и обеспечивает устойчивость золя.



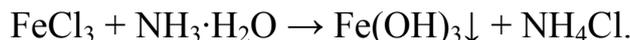
? Получается, что мицелла в целом электрически нейтральна???

Мицеллу золя AgBr можно представить и в другом (графическом) виде:

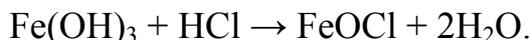


Как следует из рисунка и приведенной выше структурной формулы мицеллы, на поверхности твердых частиц осадка располагаются противоположные по знаку заряда ионы, которые пространственно разделены. Эти ионы образуют *двойной электрический слой*.

*Диссолюционная пептизация* отличается от адсорбционной только отсутствием в готовом виде электролита-пептизатора. Рассмотрим на примере получения золя гидроксида железа (III).



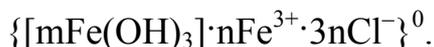
Свежеприготовленный осадок помещаем на фильтр и осторожно добавляем HCl:



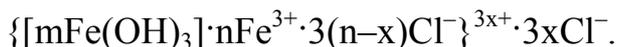
Образовавшийся FeOCl является электролитом – пептизатором. Далее происходят такие же процессы, как и при адсорбционной пептизации с образованием мицелл:



*Метод промывания осадка растворителем* используется, если осадок получен при значительном избытке одного из реагентов. Большая концентрация ионов в растворе вызывает сжатие двойного электрического слоя. Ионы диффузного слоя проникают в адсорбционный, в результате заряд коллоидной частицы становится равным 0 и происходит агрегация частиц:



После промывания осадка растворителем мицеллы будут иметь вид:



**Позвольте, но пептизируемый осадок – это уже диспергированный материал, доведенный до коллоидной степени измельчения, в котором частицы в результате слипания образовали крупные агрегаты! Можно ли метод пептизации однозначно рассматривать как диспергационный? Ведь исходный осадок получен конденсационным методом!**

### *Литература*

1. С. 232–255;
2. С. 23–25 (22–23);
3. С. 115–118, 127–129 (95–96);
4. С. 233–242, 289–290 (112–117, 137–140, 217–220).

## ЛЕКЦИЯ

### 4

# КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРЕДЫДУЩЕЙ ЛЕКЦИИ:

- ✚ Дисперсные системы можно получить диспергационными и конденсационными методами.
- ✚ В зависимости от энергетических затрат диспергирование бывает само- и несамопроизвольным.
- ✚ Механическое и физическое диспергирование позволяет получать грубо-, средне- и высокодисперсные (с использованием коллоидных мельниц) дисперсные системы.
- ✚ Высокодисперсные системы можно получить методами пептизации.
- ✚ Все виды пептизации (адсорбционная, диссолюционная, промывание осадка растворителем) приводят к разделению частиц свежеприготовленных осадков и образованию золей.
- ✚ Структурными единицами ДФ гидрофобных золей являются *мицеллы*.

Несмотря на широкое применение диспергационных методов, они (за исключением пептизации) не могут быть использованы для получения дисперсных систем максимальной степени дисперсности. Такие системы получают конденсационными методами, не требующими совершения внешней работы.

К конденсационным методам относятся *конденсация, десублимация и кристаллизация*.

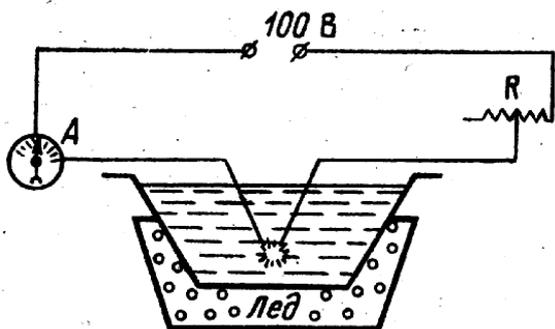
Конденсация бывает *гомогенная и гетерогенная*.

Гомогенная конденсация предполагает формирование новой фазы на зародышах, самопроизвольно возникающих в результате флуктуаций плотности и концентрации в системе, а гетерогенная – формирование новой фазы на уже имеющихся поверхностях (ядрах конденсации – стенки сосудов, частицы примесей).

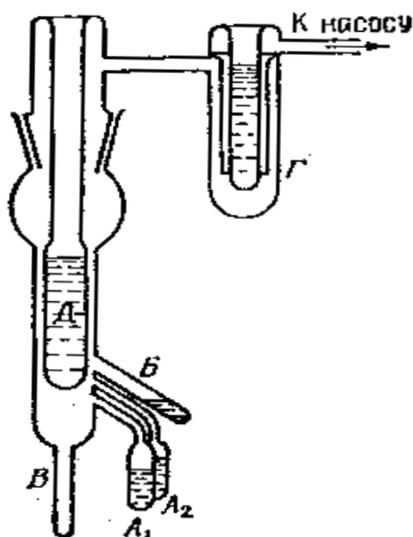
Необходимое условие конденсации – пересыщение и неравновесное распределение вещества в объеме, а также образование центров конденсации или зародышей.

Различают конденсацию:

- *химическую*;
- *физико-химическую*;
- *физическую*.



К физической конденсации относятся метод *Бредига* и метод *Рогинского и Шальникова*. Метод Бредига можно рассматривать как конденсационный, так и диспергационный. Два электрода из металла погружают в жидкость (она станет дисперсионной средой золя), концы их сближают и пропускают электрический ток. Возникающая дуга отчасти распыляет металл до коллоидных частиц, отчасти испаряет его, и пар конденсируется в холодной жидкости также в виде коллоидных частиц. Таким способом получают золи многих металлов.



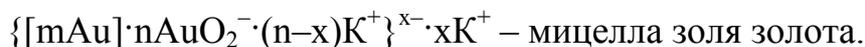
Метод Рогинского и Шальникова был предложен в 1943 г. В сосуды  $A_1$  и  $A_2$  помещают растворитель, а в сосуд  $B$  – вещество, которое должно быть диспергировано. Сосуды  $A_1$  и  $A_2$  погружают в жидкий воздух и весь прибор эвакуируют, поместив на пути к насосу ловушку с жидким воздухом  $\Gamma$ . После этого в сосуд  $D$  наливают жидкий воздух, и сосуды  $A_1$ ,  $A_2$  и  $B$  каждый в отдельности подогревают электрическими нагревателями. При этом оба вещества конденсируются на сосуде  $D$  в соотношении, которое определяется соотношением температур в  $A_1$ ,  $A_2$  и  $B$ . Удаляют жидкий воздух из сосуда  $D$ , причем твердая смесь на его стенках отстаивает и в виде коллоидной дисперсии стекает в сосуд  $B$ . Этот метод позволяет получать в очень чистом виде коллоидные дисперсии разнообразных веществ: например, красно-фиолетовые золи натрия, сине-зеленые золи цезия в эфире, бензоле и других органических жидкостях.

К физико-химической конденсации относится *метод замены растворителя*, который сводится к тому, что вещество, из которого предполагается получить золь, растворяют в соответствующем растворителе в присутствии стабилизатора (или без него) и затем раствор смешивают с избытком другой жидкости, в которой вещество нерастворимо. В результате образуется золь. Так получают золи серы, канифоли.

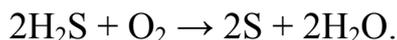
? За счет чего в данном случае возникает пересыщение?

*Химический метод конденсации* основан на реакциях, приводящих к возникновению твердого продукта.

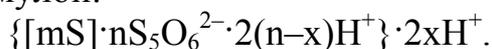
а) *Реакции восстановления.* Например, получение золей золота и серебра при взаимодействии солей этих металлов с восстановителями:



б) *Реакции окисления.* Например, получение золя серы:

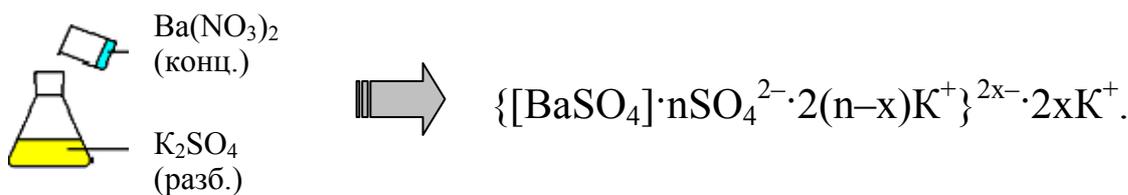
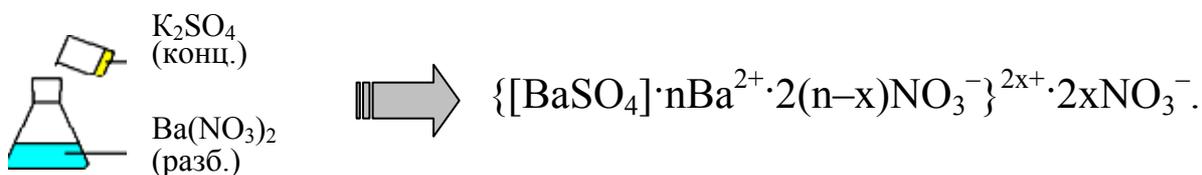


Параллельно протекают более сложные процессы, приводящие к образованию пентатионовой кислоты  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ , являющейся стабилизаторами золей серы. Строение мицеллы полученного золя можно представить следующей формулой:

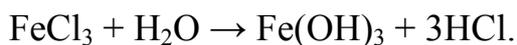


в) *Реакции обмена.* Например, получение золя сульфата бария.

*При использовании реакций обмена состав мицелл зависит от того, в каком порядке сливают растворы реагентов!*



г) *Реакции гидролиза.* Например, красно-бурый золь гидроксида железа (III) получается, если в кипящую воду добавить небольшое количество хлорида железа (III):

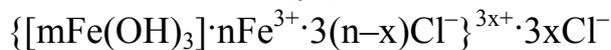


Потенциалопределяющие ионы –  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}^{3+} \\ \text{FeO}^+ \\ \text{H}^+ \end{array} \right.$

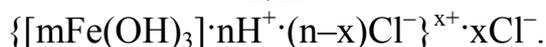
Строение мицеллы золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в зависимости от того, какой ион является стабилизатором, может быть выражено формулами:



или



или



Примером получения коллоидных систем кристаллизацией является кристаллизация из пересыщенного раствора сахарозы в производстве сахара. Процесс десублимации имеет место при образовании облаков, когда в условиях переохлажденного состояния из водяных паров образуются сразу кристаллики, а не капли воды.

## ОЧИСТКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Очистка коллоидных систем от низкомолекулярных примесей и электролитов производится мембранными методами – *диализом* и *ультрафильтрацией*. Очистка необходима для удаления из зольей избыточного количества электролитов.

**?** *А чем же электролиты так мешают золю?*

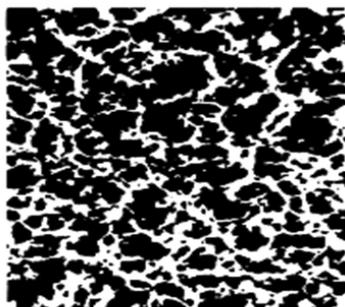
*Мембрана* – разделяющая фаза, расположенная между двумя другими фазами и действующая как активный (если есть переносчики) или пассивный (если мембрана нейтральна к переносимому веществу) барьер в процессе переноса вещества между фазами.

Мембрана и фильтр отличаются строением и участием в процессе разделения. Мембрана задерживает вещество на поверхности, фильтр задерживает вещество всем объемом и поэтому называется глубинным (классический пример – бумажный фильтр). Мембрана засоряется быстрее, чем фильтр. Материалом мембран может быть керамика, стекло, полимеры. К полимерам, используемым для получения мембран, относятся: полиэтилен, фторсодержащие полимеры, акриловые полимеры, целлюлоза и ее эфиры, полиорганосилоксаны, поливинилхлорид и т. д.

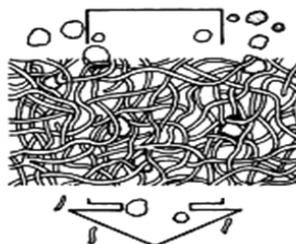
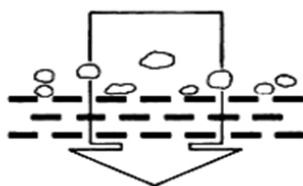


**В качестве полупроницаемых мембран раньше применялись свиной и бычий пузыри, плавательные пузыри рыб, кишки различных животных и др. Позднее стали применять коллоидные мембраны (коллоид – раствор нитрата целлюлозы в смеси этилового спирта и эфира). Затем – целлофановые (гидратцеллюлозные мембраны).**

Мембрана



Фильтр



По агрегатному состоянию мембраны бывают *жидкими* и *твердыми*.

Характеристики мембран:

1. *Удельная производительность* (характеризует скорость очистки)

$$Q = \frac{V}{S \cdot \tau} \left[ \frac{\text{дм}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}} \right]$$

2. *Задерживающая способность*

$$R = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \cdot 100\%, \quad c_1 - \text{в сырьевом потоке, } c_2 - \text{в пермеате.}$$

**?** Вы уже догадались, что такое сырьевой поток и пермеат?

3. *Коэффициент разделения (селективность)*

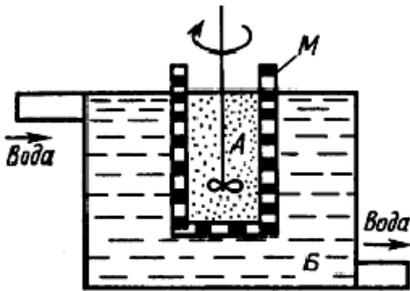
$$\alpha = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B}, \quad Y_A, Y_B - \text{концентрация разделенных компонентов в}$$

пермеате,  $X_A, X_B$  – в сырьевом потоке.

*Диализ* – старейший метод очистки коллоидных растворов от ионных и молекулярных примесей с применением мембран. Движущей силой процесса является градиент концентрации. Разделение достигается за счет различия в скоростях переноса через мембрану частиц с разными молекулярными размерами. Через мембрану проходят низкомолекулярные растворенные вещества и ионы, в то время как коллоидные частицы и растворенные вещества с молярной массой более 1000 г/моль задерживаются.

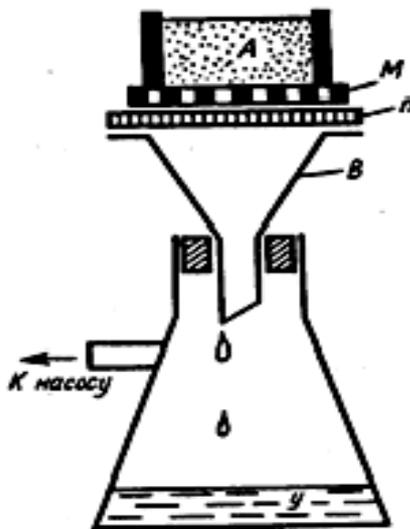
Транспорт веществ происходит вследствие диффузии через непористую мембрану, которая для достижения достаточных скоростей переноса должна хорошо набухать. Для водных систем применяются гидрофильные мембраны на основе целлофана, поливинилового спирта и т. п.

Чтобы очистить золь от молекулярных и ионных примесей, его помещают в сосуд с полупроницаемыми стенками (или дном) М и опускают в большой сосуд с чистым растворителем. Молекулы и ионы диф-



фундируют в наружный сосуд Б диализатора, коллоидные частицы остаются во внутреннем А. Сменяя воду в наружном сосуде, можно очистить коллоидную систему от примесей. Основным недостатком этого метода является его малая скорость и разбавление исходной системы осмотическим потоком растворителя. Поэтому все усовершен-

ствования диализа шли по линии его ускорения. В настоящее время применяются также электродиализаторы, в которых диффузия ионов заменяется их движением в электрическом поле, происходящим с гораздо большей скоростью.



Простейший прибор для ультраfiltrации: А – коллоидный раствор; М – мембрана, п – пластина с мелкими отверстиями, служащая опорой для мембраны; В – воронка; У – ультрафильтрат.

Диализ широко используется для очистки растворов белков и других ВМС от растворенных солей, для отделения щелочи от гемецеллюлоз после процесса обработки целлюлозы щелочью (мерсеризации) и т. п., электродиализ – для обессоливания воды, молочной сыворотки, обескисливания цитрусовых соков.

Ультраfiltrация является мембранным процессом, проводимым под давлением. По существу ультраfiltrация является не просто методом очистки золь, а методом их разделения и концентрирования. С помощью ультраfiltrации можно осуществлять также фракционирование растворов ВМС. Как правило, ультраfiltrацию применяют в том случае, если задерживаемые частицы более чем на порядок превышают размеры молекул растворителя и лежат ниже предела разрешения оптического микроскопа (0,5 мкм).

От обычного фильтрования ультрафильтрация отличается, главным образом, размером пор мембраны: поры мембраны для ультрафильтрации не должны превышать размеров частиц золя. Поэтому перепады давления достигают  $1 \cdot 10^3$  кПа и выше. Кроме того, этим методом получают более концентрированный золь, а не осадок, который образуется при обычном фильтровании. Ультрафильтрационные мембраны работают по принципу сита. Движущей силой является градиент давления.

В биохимии часто определяют методом ультрафильтрации размеры белковых частиц, ферментов и т. д. В микробиологии ультрафильтрация получила широкое применение при изучении размеров вирусов и бактериофагов. Для этого фильтруют суспензии вирусов через ряд ультрафильтров и определяют так называемую конечную точку фильтрации. По диаметру пор ультрафильтра оценивают диаметр частиц.

Размеры некоторых вирусов, определенные методом ультрафильтрации	
Вирус	Размер (мкм)
Ящур	10
Псевдобешенство	130
Грипп	80–120
Энцефалит	28
Стоматит пузырьчатый	78

Если, в отличие от диализных и ультрафильтрационных мембран, использовать мембраны с более тонкими порами, например, ацетатцеллюлозные ( $r \sim 10^{-9}$  м), то можно задержать и ионы. Этот процесс, называемый *гиперфильтрацией* или *обратным осмосом*, широко применяют в настоящее время для очистки природных и технических вод.

Следует также отметить, что существуют мембраны с размером пор от долей микрометров до нескольких микрометров. Это микрофильтрационные мембраны, а процесс мембранного разделения называется микрофильтрацией. Микрофильтры могут задерживать микроорганизмы.

**?** *Как вы думаете, если даже очищаемый объект не является дисперсной системой, является ли процесс мембранного разделения коллоидно-химическим? Почему?*

### Литература

- 📖 1. С. 223–232, 245–258;
- 📖 2. С. 25–29 (23–27);
- 📖 3. С. 118–129, 280–287 (98–106, 238–244);
- 📖 4. С. 267–291 (134–137, 199–201).

## ЛЕКЦИЯ

### 5

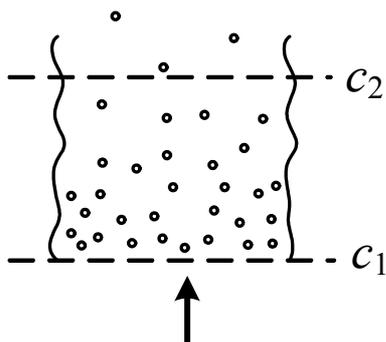
# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРЕДЫДУЩЕЙ ЛЕКЦИИ:

- ✚ Среди конденсационных методов получения дисперсных систем различают конденсацию:
  - физическую (метод Бредига, метод Рогинского и Шальникова);
  - физико-химическую (метод замены растворителя);
  - химическую (реакции восстановления, окисления, гидролиза, обмена, приводящие к образованию твердого продукта).
- ✚ Диализ и ультрафильтрация – мембранные методы очистки коллоидных систем от электролитов.
- ✚ Диализ основан на различной скорости диффузии веществ с различной молекулярной массой, а ультрафильтрация – на различии размеров задерживаемых частиц и пор.

Небольшое вступление о том, что такое молекулярно-кинетические свойства.

**ДИФФУЗИЕЙ** (от лат. *diffusio* – распространение) называют самопроизвольно протекающий в системе процесс выравнивания концентрации молекул, ионов или коллоидных частиц под влиянием их теплового хаотического движения.



Процесс диффузии необратим. Схематически он представлен на рисунке. В нижней части коллоидной системы концентрация частиц ( $c_1$ ) больше, чем в верхней ( $c_2$ ), т. е.  $c_1 > c_2$ . Диффузия идет из области с большей концентрацией в область меньшей (направление диффузии показано стрелкой) до выравнивания концентраций, когда  $c_1 = c_2$ .



**Вопрос для любознательных: знаете ли вы случаи, когда диффузия вещества протекает в обратном направлении – из области меньших в область больших концентраций?**

Законы диффузии установил Фик по аналогии с переносом тепла или электричества:

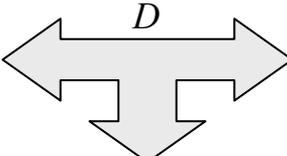
$$dQ = -D \frac{dc}{dx} \cdot s \cdot d\tau, \quad (1)$$

где  $dQ$  – количество продиффундировавшего вещества;  $D$  – коэффициент диффузии;  $dc/dx$  – градиент концентрации;  $s$  – площадь, через которую идет диффузия;  $d\tau$  – продолжительность диффузии.

Для стационарной диффузии выполняется **1-й закон Фика**:

$$I_{\text{диф}} = \frac{dQ}{d\tau} \cdot \frac{1}{s} = -D \frac{dc}{dx},$$

где  $I_{\text{диф}}$  – диффузионный поток (характеризует количество вещества, переносимое в результате диффузии за единицу времени через сечение, равное единице площади).

зависит от свойств диффундирующих частиц и среды  единица измерения – м<sup>2</sup>/сек.

Физический смысл:

$D$  – количество вещества, переносимое через единицу площади в единицу времени при единичном градиенте концентрации

Коэффициенты диффузии для различных частиц в воде отличаются:

Частицы	Коэффициент диффузии $D$ , м <sup>2</sup> /сек
Ионы	$\sim 10^{-8}$
Молекулы	$\sim 10^{-9}$
Коллоидные частицы	$10^{-10} \div 10^{-13}$

Если диффузия нестационарна  $\left( \frac{dc}{d\tau} \neq \text{const} \right)$ , то выполняется

$$\text{2-й закон Фика: } \frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left( -I_{\text{диф}} \right) = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Диффузия возникает, если есть градиент химического потенциала  $\text{grad } \mu$ , который обусловлен градиентом концентрации:

$$\text{grad } \mu = -\frac{d\mu}{dx}. \quad (3)$$

Для разбавленных растворов  $\mu = \mu_0 + RT \ln c$ .

$$-\frac{d\mu}{dx} = -\frac{RT}{c} \cdot \frac{dc}{dx}, \quad (4)$$

где  $\frac{d\mu}{dx}$  – сила, действующая на моль частиц.

Выразим силу  $F_1$ , которая действует на одну частицу:

$$F_1 = -\frac{RT}{c \cdot N_A} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (5)$$

и скорость перемещения  $v$  в предположении сферической формы частиц:

$$v = \frac{F_1}{B}, \quad (6)$$

где  $B$  – коэффициент трения Стокса:

$$B = 6\pi \cdot r \cdot \eta, \quad (7)$$

где  $r$  – радиус сферической частицы;  $\eta$  – вязкость среды.

Подставим выражение (5) в выражение (6):

$$v = \frac{F_1}{B} = -\frac{RT}{c \cdot N_A \cdot B} \cdot \frac{dc}{dx}. \quad (8)$$

Учитывая выражения (7) и (8), 1-й закон Фика и  $I_{\text{диф}} = v \cdot c$ , получим *уравнение Эйнштейна*:

$$D = \frac{k_B T}{B}. \quad (9)$$

Для определения коэффициента диффузии используют метод пористого диска и метод свободной диффузии.

## БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

В 1828 г. ботаник Р. Броун при наблюдении в микроскопе взвешенных в воде частиц цветочной пыльцы и спор обнаружил, что они находятся в непрерывном беспорядочном движении, не затухающем во времени.

В 1903 г. Зигмонди и Зидентопф сконструировали ультрамикроскоп и с его помощью установили, что мелкие частицы движутся более интенсивно, чем крупные. Наблюдая золь под микроскопом, Зигмонди был поражен явлением, которое он описывает в таких выражениях: «*Малень-*

*кие частицы золота не просто плавают, они движутся с поразительной скоростью. Представление о движении частиц золя золота может дать рой пляшущих в солнечном луче комаров. Они прыгают, танцуют, скачут, сталкиваются и отлетают одна от другой, так что в этой ситуации трудно проследить движение какой-нибудь одной частицы».*

Вначале это явление объяснялось с позиций витализма, но уже сам Броун установил, что оно свойственно любым мельчайшим частицам как органического, так и неорганического происхождения и проявляется тем интенсивнее, чем выше температура и чем меньше масса частицы и вязкость среды.

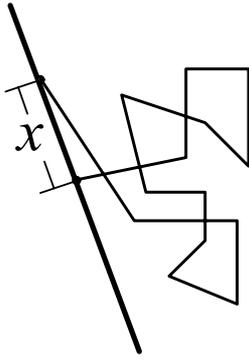
В 1888 г. Гуи и Экснер высказали предположение, что источник движения частиц – тепловое движение молекул дисперсионной среды. Впоследствии теоретически обоснованная интерпретация броуновского движения была дана Эйнштейном (1905) и Смолуховским (1906). Правильность полученных ими соотношений была экспериментально подтверждена Сведбергом и Перреном для систем с жидкой ДС, а де Бройлем и Малликеном – для аэрозолей.

Тепловое движение молекул ДС сопровождается ударами молекул о поверхность частиц ДФ и приводит к смещению последних под действием этих ударов. Например, если частица имеет размер 1 мкм, то она окружена  $10^7$  молекулами воды. Число ударов, которые испытывает частица в секунду  $\sim 10^{19}$  и столько же раз она может менять направление. Если частица слишком велика, то число ударов с разных сторон уравновешено, и частица не движется. Если мы рассматриваем более мелкую частицу, то число ударов и их интенсивность могут быть различными, в результате чего коллоидная частица будет двигаться. *Следовательно, броуновское движение есть случайные блуждания частиц в процессе собственного теплового движения и под влиянием теплового движения других частиц или молекул.*

### **Теория броуновского движения**

- ❶ Подтвердила реальность существования атомов и молекул.
- ❷ Послужила доказательством статистического характера 2-го закона термодинамики.
- ❸ Позволила рассчитать  $N_A$  и  $k_B$ .
- ? *А при чем здесь 2-й закон термодинамики? Наверное, имеет смысл заглянуть в учебники!*

За одну секунду коллоидная частица может изменить свое направление свыше  $10^{20}$  раз. По этой причине определить фактическое переме



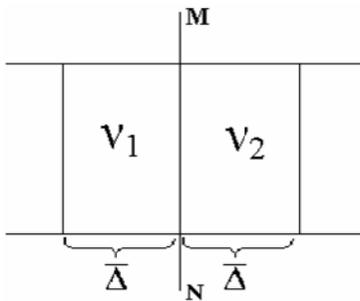
щение частиц затруднительно. В 1905–1906 гг. выдающийся физик А. Эйнштейн и польский ученый М. Смолуховский предложили движение частиц ДФ характеризовать величиной *сдвига*. Сдвиг ( $\Delta$ ) – это изменение координаты частицы за определенный промежуток времени  $\Delta t$  на произвольно выбранную в пространстве ось  $x$ . Так как перемещения случайны, то соответствующие проекции смещения первой, второй, третьей и т. д. частиц ( $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \dots$ ) также случайны и по знаку и по модулю. Поэтому усредняют квадраты проекций. В качестве характеристики броуновского движения используют средний квадратный сдвиг частиц:

$$\left(\overline{\Delta^2}\right)^{1/2} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}},$$

где  $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_n$  – отдельные проекции смещения частиц на ось  $x$ ;  $n$  – число таких проекций, взятых для расчета.

### Уравнение Эйнштейна – Смолуховского:

$$\overline{\Delta^2} = 2D \cdot \tau.$$



Рассмотрим цилиндр, заполненный коллоидной системой и разделенный полупроницаемой перегородкой  $MN$ . Расстояние от стенок цилиндра слева и справа до перегородки –  $\bar{\Delta}$ ,  $v_1, v_2$  – частичная концентрация справа и слева,  $v_1 > v_2$ . Перенос коллоидных частиц в одну и другую сторону равновероятен.

Количество вещества, перенесенное за время  $\tau$  через перегородку  $MN$  слева направо:

$$Q_1 = \frac{1}{2} v_1 s \bar{\Delta}.$$

Справа налево:

$$Q_2 = -\frac{1}{2} v_2 s \bar{\Delta}.$$

Количество вещества, перенесенное за время  $\tau$  через поперечное сечение:

$$dQ = \frac{1}{2} (v_1 - v_2) s \bar{\Delta}.$$

Выразим градиент концентрации:

$$-\frac{dv}{dx} = \frac{v_1 - v_2}{\Delta} \quad \Longrightarrow \quad (v_1 - v_2) = -\frac{dv}{dx} \Delta.$$

Тогда  $dQ = -\frac{1}{2} \frac{dv}{dx} s \overline{\Delta^2}.$

По Фику:  $dQ = -D \frac{dv}{dx} s \tau.$

Приравняем:  $-D \frac{dv}{dx} s \tau = -\frac{1}{2} \frac{dv}{dx} s \overline{\Delta^2} \quad \Longrightarrow \quad \overline{\Delta^2} = 2D \cdot \tau.$

$\overline{\Delta^2}$  зависит от температуры, вязкости среды, размера частиц.



**Броуновским движением пренебрегают, если размеры частиц больше 5 мкм.**

### Литература

1. С. 55–66;
2. С. 29–33, 34–37 (27–30, 32–34);
3. С. 239–248 (201–210);
4. С. 195–208 (140–147).

## ЛЕКЦИЯ

### 6

## ОСМОС

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРЕДЫДУЩЕЙ ЛЕКЦИИ:

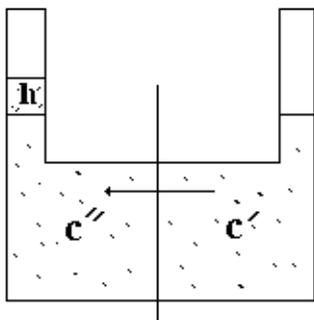
- ✚ Диффузия коллоидных систем описывается уравнением Эйнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{B}$$

- ✚ Броуновское движение есть результат столкновений частиц ДФ и молекул ДС. Если размеры частицы незначительны, то статистически всегда возможно, что за определенное время число ударов молекул или их интенсивность с одной стороны будут большими, чем с другой.
- ✚ Движение частиц ДФ характеризуется при помощи среднего квадратичного сдвига.
- ✚ Связь между сдвигом и коэффициентом диффузии выражается уравнением Эйнштейна – Смолуховского  $\overline{\Delta^2} = 2D \cdot \tau$ .

*Осмоз* – это односторонняя диффузия молекул растворителя или дисперсионной среды.

Если полупроницаемой перегородкой разделить раствор и растворитель; золь и дисперсионную среду; растворы с концентрациями  $c''$  и  $c'$  или золи с различной концентрацией коллоидных частиц, то будет наблюдаться явление осмоса.



Если  $c'' > c'$ , то химический потенциал растворителя в правой емкости будет больше, чем в левой, и растворитель будет переходить справа налево и будет повышаться гидростатическое давление, под которым находится этот раствор в левой части сосуда. На некоторой высоте  $h$  подъем раствора прекращается и создается избыточное давление  $\pi$ , называемое осмотическим.

$$\pi = \rho g h .$$

*Осмотическое давление* – это давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратить переход растворителя.

*Осмотическое давление равно тому давлению, которое производила бы дисперсная фаза (растворенное вещество), если бы она в виде газа при той же температуре занимала тот же объем, что и коллоидная система (раствор).*

Если приложить к раствору давление большее, чем  $\pi$ , то перенос пойдет в обратном направлении – *обратный осмос*.

Для истинных растворов

$$\pi = cRT,$$

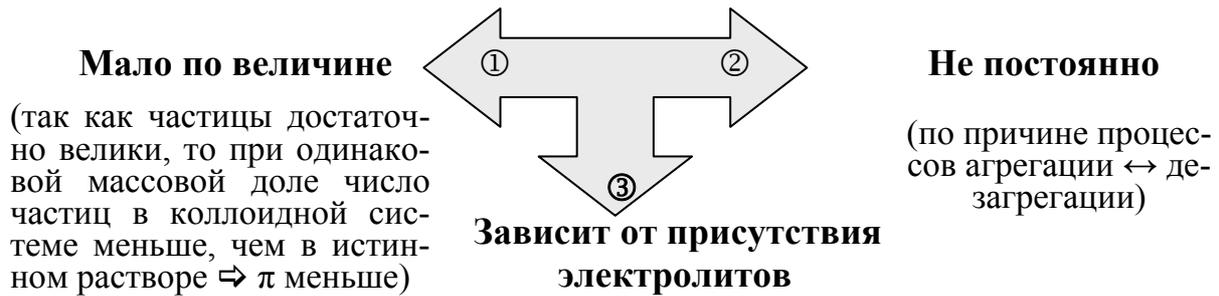
$c$  – концентрация, моль/л

Для коллоидных систем

$$\pi = \nu k_B T,$$

$\nu$  – частичная концентрация,  
т. е. число частиц в единице объема.

*Особенности осмотического давления в коллоидных системах:*



$$\pi_k = \frac{m_k}{M_k} RT \text{ – осмотическое давление коллоидной системы,}$$

$$\pi_{пр} = \frac{m_{пр}}{M_{пр}} RT \text{ – осмотическое давление раствора примеси.}$$

Как правило, массы коллоидной частицы и частицы примеси различаются значительно:

$$m_k = 10^2 \cdot m_{пр} \quad M_k = 10^4 \cdot M_{пр}.$$

Следовательно: 
$$\frac{\pi_k}{\pi_{пр}} = \frac{100 \cdot m_{пр} \cdot M_{пр}}{m_{пр} \cdot 10\,000 \cdot M_{пр}} = 0,01, \text{ т. е. различаются в 100 раз.}$$

Для коллоидных систем осмотическое давление не превышает 10 Па; для истинных растворов при  $c = 10^2$  моль/м<sup>3</sup> оно достигает 10<sup>5</sup> Па.



Особую роль осмос и осмотическое давление играют в жизнедеятельности всех растительных и животных организмов, состоящих из клеток. Клетки представляют собой микроскопические образования, снаружи ограниченные мембраной. Помещенная в дистиллированную воду клетка лопнет из-за того, что в нее устремится поток воды. Это – «осмотический шок». В концентрированном солевом растворе клетка сожмется, так как вода пойдет из клетки в раствор – это «плазмолиз».

## СЕДИМЕНТАЦИЯ

Седиментация (от лат. *sedimentum* – осадок) – это характерное свойство суспензий, эмульсий, аэрозолей.

Рассмотрим силы, действующие на коллоидную частицу во взвешенном состоянии:

$$1. \text{ сила тяжести } F_g = mg = \nu \rho g \qquad 2. \text{ сила Архимеда } F_a = \nu \rho_0 g ,$$

где  $\rho$  – плотность ДФ,  $\rho_0$  – плотность ДС.

Сила, вызывающая седиментацию:

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_a = \nu(\rho - \rho_0)g \quad \text{или} \quad F_{\text{сед}} = m_{\text{отн}}g, \quad (1)$$

где  $m_{\text{отн}} = \nu(\rho - \rho_0)$  – относительная масса.

В определенный момент, когда уравниваются  $F_{\text{сед}}$  и сила трения  $F_{\text{тр}}$ , частица начинает двигаться равномерно:

$$F_{\text{сед}} = F_{\text{тр}} = U_{\text{сед}} \cdot B, \quad (2)$$

где  $U_{\text{сед}}$  – скорость седиментации,  $B$  – коэффициент Стокса:  $B = 6\pi \cdot r\eta$ .

Приравняем (1) и (2) и выразим скорость седиментации:

$$U_{\text{сед}} = \frac{m_{\text{отн}}g}{B} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g}{6\pi \cdot r\eta} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}. \quad (3)$$

Если  $\rho < \rho_0$ , то получится отрицательное выражение для скорости – происходит не оседание, а всплытие частиц. Так, в частности, происходит в случае эмульсии масла в воде.

Кроме того, на скорость оседания влияет вязкость среды (чем меньше вязкость, тем меньше скорость) и радиус частиц:

*Время, за которое коллоидные частицы SiO<sub>2</sub> разных размеров пройдут расстояние 1 см:*

SiO <sub>2</sub> r, мкм	τ
10	28 сек
1	1 час
0,1	77 часа
0,01	383 дня
0,001	89 лет

Если экспериментально определить скорость оседания, можно легко рассчитать радиус частицы:

$$r = \sqrt{\frac{U_{\text{сед}} \cdot 9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (4)$$

Так как величины  $\eta$ ,  $g$ ,  $\rho$ ,  $\rho_0$  характеризуют систему и от дисперсности не зависят, можно записать:

$$r = K \sqrt{U_{\text{сед}}} . \quad (5)$$

Это уравнение справедливо только для условий, при которых выполняется закон Стокса, а именно:

- Частицы имеют сферическую форму.
- Двигаются ламинарно, независимо друг от друга и с постоянной скоростью.
- Трение является внутренним или вязким, когда граница (поверхность) движения частицы относительно среды находится внутри дисперсионной среды, а не совпадает с поверхностью раздела фаз (внешнее трение).

**?** *Каким в этом случае (внутреннего трения) должно быть межфазное взаимодействие? Значительным или незначительным? К чему приводит внешнее трение?*

Для количественной характеристики способности частиц к оседанию вводится понятие *константы седиментации – скорость седиментации в расчете на единичное ускорение*:

$$S_{\text{сед}} = \frac{m_{\text{отн}}}{B} = \frac{U_{\text{сед}}}{g} .$$

Константа седиментации измеряется в секундах, но чаще употребляют *единицу Сведберга*:  $10^{-13} \text{ с} = 1 \text{ S}$  (1 Сб).

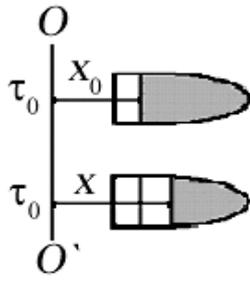
Если частицы небольшие и не очень сильно отличаются от среды по плотности, то их самостоятельное оседание происходит очень медленно или вообще не происходит из-за противодействия со стороны диффузии.

Значительно увеличить скорость седиментации, как известно, можно путем **ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ**.

Этот метод, предложенный Думанским и получивший развитие в работах Сведберга и его школы, позволяет в настоящее время создавать ускорение до  $10^5$ – $10^6 g$  и благодаря этому производить не только седиментацию коллоидных частиц, но и седиментационное разделение макромолекул разной массы.

$$U_{\text{сед}} = \frac{m_{\text{отн}} \cdot \omega^2 \cdot x}{B} ,$$

где  $x$  – расстояние от частицы до оси вращения центрифуги;  $\omega$  – угловая скорость вращения центрифуги:  $\omega = 2\pi \cdot n$ ;  $n$  – число оборотов в минуту.



Разделим переменные и проинтегрируем:

$$\frac{dx}{d\tau} \cdot B = m_{\text{отн}} \cdot \omega^2 \cdot x, \quad \frac{dx}{x} = \frac{m_{\text{отн}}}{B} \omega^2 d\tau,$$

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = \frac{m_{\text{отн}}}{B} \omega^2 \int_0^{\tau} d\tau. \text{ Получим: } \ln \frac{x}{x_0} = \frac{m_{\text{отн}}}{B} \omega^2 \tau,$$

где  $x_0$  и  $x$  – расстояние от оси вращения до уровня коллоидной системы в пробирке в начальный момент времени и момент времени  $\tau$ .

Это уравнение позволяет определить радиус частицы:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \cdot \ln(x/x_0)}{2(\rho - \rho_0)\omega^2 \tau}}.$$

Диапазон размеров частиц, при котором можно использовать центрифугальный метод определения дисперсного состава, составляет 0,05–1 мкм.

В современных ультрацентрифугах обеспечивается скорость вращения ротора до 75 000 об/мин. За оседанием частиц наблюдают с помощью специальных оптических устройств.

Существует два метода контроля системы на разных расстояниях от оси вращения:

- ❶ Скорость седиментации оценивают по изменению со временем градиента показателя преломления, пропорционального концентрации вдоль вращающейся кюветы («шлирен-метод»)
- ❷ По оптической плотности растворов.

В качестве регистрирующих устройств в некоторых центрифугах используются фотопластинки.

## ДИФФУЗИОННО-СЕДИМЕНТАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

Оседание частиц создает градиент концентрации частиц: их концентрация при приближении ко дну заметно увеличивается. Соответственно возникает диффузионный поток  $I_{\text{диф}}$ , направленный противоположно потоку седиментации  $I_{\text{сед}}$ , т. е. к верху пробирки:

$$I_{\text{сед}} = U_{\text{сед}} \cdot v, \text{ где } v \text{ – концентрация частиц ДФ.}$$

$$I_{\text{диф}} = -D \left( \frac{dv}{dh} \right), \text{ где } h - \text{ высота.}$$

Каков же результат конкуренции этих двух потоков? Возможны три варианта:

$$\textcircled{1} \frac{I_{\text{сед}}}{I_{\text{диф}}} \gg 1, \text{ т. е. } I_{\text{сед}} \gg I_{\text{диф}},$$

$$\text{т. е. } \frac{4\pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot gv}{3B} \gg - \left( \frac{k_B T}{B} \right) \cdot \frac{dv}{dh}$$

Чтобы выполнилось это неравенство, значения  $T$  и  $\frac{dv}{dh}$  должны быть ма-

лы, а  $(\rho - \rho_0)$  и  $v$  – велики. В реальных условиях эти параметры заметно изменить сложно, а радиус частиц в дисперсной системе изменяется в широком интервале: от  $10^{-9}$  до  $10^{-4}$  м, и именно радиус частиц является определяющим. Установлено, что данное неравенство соблюдается, когда  $r \geq 10^{-5}$  м. В этих случаях диффузией можно пренебречь, идет *быстрая седиментация – система является седиментационно неустойчивой.*

$$\textcircled{2} \frac{I_{\text{сед}}}{I_{\text{диф}}} \ll 1, \text{ т. е. } I_{\text{сед}} \ll I_{\text{диф}},$$

$$\text{т. е. } \frac{4\pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot gv}{3B} \ll - \left( \frac{k_B T}{B} \right) \cdot \frac{dv}{dh}$$

Это условие должно выполняться, когда  $T$  и  $\frac{dv}{dh}$  велики, а  $(\rho - \rho_0)$  и  $v$  –

малы. Но и здесь решающую роль играет радиус частиц. Установлено, что это неравенство выполняется при  $r \leq 10^{-7}$  м. В этом случае можно пренебречь седиментацией, диффузия приведет к равномерному распределению частиц по всему объему сосуда. *Дисперсная система является седиментационно устойчивой.*

$$\textcircled{3} \frac{I_{\text{сед}}}{I_{\text{диф}}} \approx 1, \text{ т. е. } I_{\text{сед}} \approx I_{\text{диф}},$$

$$\text{т. е. } \frac{4\pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot gv}{3B} \approx - \left( \frac{k_B T}{B} \right) \cdot \frac{dv}{dh}$$

В системе имеет место *диффузионно-седиментационное равновесие.* Оно может наступить в золях через определенное, иногда очень длительное

время. Так как такое равновесие наступает при определенном градиенте концентрации, в системе должно установиться соответствующее распределение частиц дисперсной фазы по высоте. После разделения переменных и интегрирования получим:

$$\ln \frac{v_0}{v_h} = \frac{m_{\text{отн}} \cdot g}{k_B \cdot T} h - \text{гипсометрический закон распределения частиц}$$

(закон Лапласа – Перрена – Больцмана), характеризующий распределение частиц по высоте в условиях диффузионно-седиментационного равновесия и позволяющий определить молекулярные массы частиц:

$$\ln \frac{v_0}{v_h} = \frac{\nu(\rho - \rho_0)g}{k_B \cdot T} h = \frac{m_{\text{ч-цы}}(\rho - \rho_0)g}{\rho \cdot k_B \cdot T} h = \frac{m_{\text{ч-цы}} \cdot N_A (\rho - \rho_0)g}{R \cdot T \cdot \rho} h = \frac{M_k}{RT} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) gh,$$

где  $M_k$  – молярная масса коллоидной частицы.

В этом случае система является седиментационно-устойчивой, но распределение частиц в ней не равномерное, а равновесное. Это распределение наблюдается, когда  $10^{-7} < r < 10^{-5}$  м, т. е. седиментационно-диффузионное равновесие устанавливается для микрогетерогенных систем. Историческое значение закона заключается в том, что с его помощью впервые в истории науки было найдено значение важнейшей константы молекулярно-кинетической теории – число Авогадро.



**Закон аналогичен барометрической формуле Лапласа для газов в атмосфере. Перрен в своих классических опытах с суспензией частиц гуммигута (засохшего млечного сока, получаемого при подсечке коры некоторых деревьев семейства клюзиевых) с известным радиусом  $r$  путем подсчета под микроскопом числа частиц на двух различных уровнях определил по этому уравнению значение  $N_A = 6,7 \cdot 10^{23}$ , весьма близкое к современному. Это соответствие найденного значения  $N_A$  со значениями, полученными независимыми методами, показывает, что для коллоидных систем справедливы законы молекулярно-кинетической теории.**

? *А что такое моль коллоидных частиц?*

### Литература

- 1. С. 66–81;
- 2. С. 33–34, 37–41 (30–32, 34–38);
- 3. С. 248–255, 224–239 (187–201, 210–216);
- 4. С. 162–144, 195–201 (149–159).

# ЛЕКЦИЯ

## 7

### ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ

#### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРЕДЫДУЩЕЙ ЛЕКЦИИ

- ✚ Осмос – это односторонняя диффузия молекул растворителя или дисперсионной среды через полупроницаемую мембрану. Движущая сила осмоса – градиент химического потенциала вещества дисперсионной среды.
- ✚ Осмотическое давление – это давление, которое нужно приложить, чтобы прекратить переход молекул дисперсионной среды.
- ✚ Осмотическое давление коллоидных систем меньше, чем истинных растворов и отличается непостоянством величины.
- ✚ Седиментация – это оседание частиц дисперсной фазы в гравитационном поле. Характерна для грубо- и среднedisперсных систем (суспензий, эмульсий с размером частиц  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  м).
- ✚ Если экспериментально определить скорость седиментации, можно легко рассчитать радиус частиц по уравнению: 
$$r = \sqrt{\frac{U_{\text{сед}} \cdot 9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}$$
- ✚ Частицы, которые медленно седиментируют в гравитационном поле (размер частиц  $5 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-6}$  м), можно заставить оседать под действием центробежной силы в ультрацентрифуге.
- ✚ Диффузионно-седиментационное (или просто седиментационное) равновесие устанавливается при равенстве диффузионного и седиментационного потоков, например, в золях ( $10^{-9} < r < 10^{-7}$  м), суспензиях, эмульсиях ( $10^{-7} < r < 10^{-5}$  м), и приводит к распределению частиц по высоте в соответствии с их размерами.

Дисперсионный анализ (ДА) – это совокупность методов измерения размеров частиц.

Процедура ДА различается для высоко- и грубодисперсных систем.

Для характеристики дисперсности высокодисперсных систем достаточно определить  $r_{\text{ср}}$  (значение среднего радиуса частиц), например, методами диффузии, осмоса, диффузионно-седиментационного равновесия.

Для характеристики грубодисперсных систем необходимо охарактеризовать фракционный состав образца и получить кривую распределения частиц по размерам.

#### Существует три группы методов ДА

- Методы измерения параметров отдельных частиц (размеров, массы и т. д.), например, с помощью оптического микроскопа, с последующей статистической обработкой результатов большого числа измерений (*микроскопический анализ*).

● Методы, основанные на механическом разделении дисперсной системы на несколько классов по крупности частиц, например, *ситовый анализ*. Ситовый анализ осуществляют просеиванием проб материала через набор стандартных сит с отверстиями, размер которых последовательно уменьшается сверху вниз. В результате материал разделяется на фракции, в каждой из которых частицы незначительно различаются размерами.

● Методы, основанные на изучении свойств ансамбля частиц. Это адсорбционные методы, используемые для определения удельной поверхности, *седиментационный анализ* и др.

Известно несколько принципов, лежащих в основе методов седиментационного анализа:

1. Наблюдение за скоростью оседания частиц в спокойной жидкости.
2. Взмучивание суспензии с разделением ДФ на фракции по размерам частиц в струе текущей жидкости.
3. Разделение порошков на фракции с помощью воздушной сепарации.

Наиболее широко используется первый принцип. Скорость седиментации по этому принципу может быть определена различными экспериментальными методами:

1. Непосредственным наблюдением за осаждением единичных частиц при помощи микроскопа (*микроскопический метод*).
2. По скорости накопления осадка на дне сосуда или на чашке весов, помещенной в суспензию (*весовой метод*).
3. По изменению концентрации ДФ на определенной глубине (*метод отбора проб*).
4. по изменению гидростатического давления в процессе оседания или по плотности суспензии во время оседания (*гидростатический метод*).

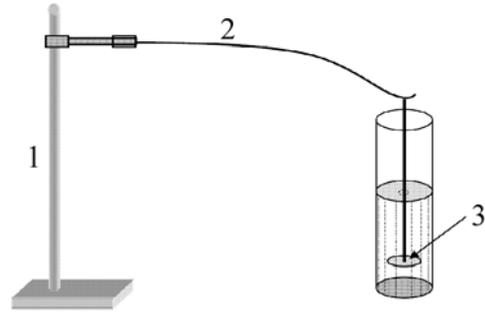
Наибольшее распространение получили второй и четвертый методы.

### **Весовой метод**

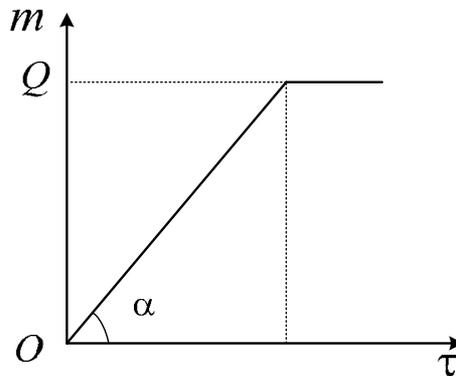
Седиментационный анализ состоит в экспериментальном получении кривой седиментации, т. е. зависимости веса осадка  $P$  дисперсной фазы

от времени осаждения  $\tau$ . Вес осадка пропорционален его массе  $m$  ( $Q = mg$ ).

Наиболее простым и чувствительным прибором является седиментометр Фигуровского, который представляет собою закрепленный в горизонтальном положении в держателе штатива 1 гибкий шпиг 2, на конец которого подвешивают на стеклянной нити чашечку 3. При погружении чашечки в цилиндр с испытуемой суспензией на чашечке постепенно накапливается осадок и шпиг прогибается. С помощью отсчетного микроскопа наблюдают за его перемещением.



При оседании монодисперсной системы *седиментационная кривая*, т. е. зависимость  $m$ – $\tau$  имеет вид:



$\text{tg}\alpha$  характеризует скорость седиментации;  $Q$  – общая масса дисперсной фазы;

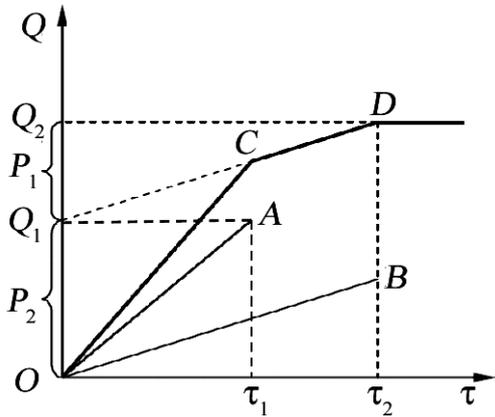
$m = \frac{Q}{H} U_{\text{сед}} \tau = \frac{Q}{H} \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \tau$  – это уравнение описывает кинетику седиментации в монодисперсной системе;

$\frac{Q}{H}$  – масса частиц в объеме, приходящемся на единицу высоты.

Можно найти радиус:  $r = \sqrt{\frac{m \cdot H \cdot 9\eta}{Q \cdot 2(\rho - \rho_0)g \cdot \tau}}$  либо  $r = K \sqrt{\frac{H}{\tau}}$ .

Зная  $r$ , можно определить  $S_{\text{уд}}$ .

Рассмотрим седиментацию в бидисперсной системе. Оседание частиц бидисперсной системы (суспензии), имеющей две фракции частиц – мелкие и крупные, можно представить как одновременное оседание двух



монодисперсных суспензий. Если кинетика седиментации более крупных частиц выражается прямой  $OA$ , а более мелких – прямой  $OB$ , то график кинетики оседания бидисперсной суспензии получается суммированием ординат этих прямых и представляет собой ломаную линию  $OCD$  с двумя точками перегиба  $C$  и  $D$  и абсциссы этих точек  $\tau_1$  и  $\tau_2$  соответствуют времени полного оседания

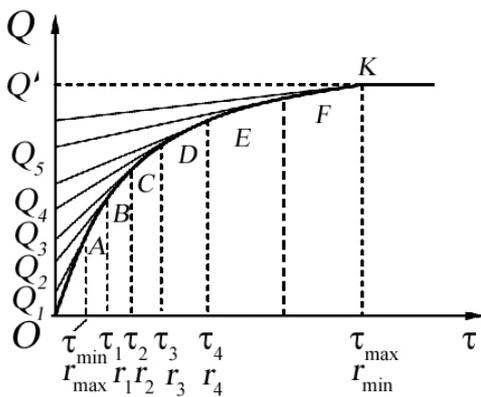
крупных и мелких частиц, по которым и находятся их радиусы  $r_1$  и  $r_2$  по выше указанной формуле. Продолжив прямую  $CD$  до пересечения с осью ординат получим точку  $O_1$ .

$OO_1 = A\tau_1$  – характеризуют содержание крупных частиц;

$O_1O_2 = B\tau_2$  – характеризуют содержание мелких частиц;

$OO_2 = D\tau_2$  – характеризуют суммарное содержание частиц.

На кривой седиментации бидисперсной системы два излома (ломаная  $OCD$ ), тридисперсной – три и т. д.

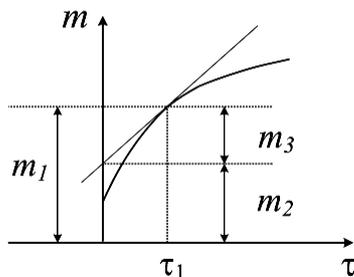


Реальная кривая седиментации полидисперсной системы обычно получается плавной и ей отвечает множество бесконечно малых участков, касательные в каждой точке этой кривой отражают седиментацию данной бесконечно малой фракции.

Масса седиментационного осадка  $m_i$ , образовавшегося ко времени  $\tau_i$ , будет состоять из двух частей; например:

$$m_1 = m_2 + m_3 = m_2 + \left( \frac{dm}{d\tau} \right)_i \tau_1$$

– уравнение Одена.



где  $m_1$  – масса частиц всех размеров, которые осели за время  $\tau_1$ ;  $m_2$  – масса частиц с радиусом, большим или равным  $r_1$ , которые полностью осели за время  $\tau_1$ ;  $m_3$  – масса частиц с радиусом меньшим  $r_1$ , которые осели за время  $\tau_1$  и еще продолжают оседать.

Уравнение Одена является обоснованием графического метода расчета распределения частиц по размерам в полидисперсных системах.

Седиментационная кривая получается опытным путем и выражает зависимость веса осевших частиц от времени:  $Q = f(r)$ .

В начале этой кривой имеется прямолинейный участок  $OA$ , так как в начальный период времени на чашечку седиментометра оседают равномерно (но с различными скоростями) частицы всех размеров, до тех пор, пока не осядут все самые крупные частицы (точка  $A$ ). С этого момента времени  $\tau_{\min}$  скорость накопления осадка уменьшается, и прямая переходит в кривую.

По времени  $\tau_{\min}$  (минимальному) рассчитывается  $r_{\max}$  – радиус самых крупных частиц, т. к. за это время такие частицы, имея наибольшую скорость оседания, полностью осядут, в том числе и находившиеся в самом верхнем слое суспензии, пройдя путь  $H$  – полную высоту столба суспензии над чашечкой.

Время  $\tau_{\min}$  определяется по графику путём проведения к седиментационной кривой касательной, проходящей через начало координат. Касательная должна совпадать с начальным прямолинейным участком седиментационной кривой. Из точки отрыва касательной от седиментационной кривой (точка  $A$ ) опускается перпендикуляр на ось абсцисс и находится время  $\tau_{\min}$ . При временах  $>\tau_{\max}$  кривая оседания полидисперсной суспензии также переходит в прямую, точка перехода  $K$  соответствует окончанию процесса оседания всех частиц суспензии. Проводя касательную к седиментационной кривой, параллельную оси абсцисс, из точки  $K$  отрыва ее от кривой, опускают перпендикуляр и находят на оси абсцисс время  $\tau_{\max}$ , по которому рассчитывают  $r_{\min}$  – радиус самых мелких частиц. Ордината  $Q'$  этой касательной соответствует весу всех частиц, выпавших на чашечку седиментометра (100 %).

Отношение  $\frac{OO_1}{OO'}$  показывает относительное содержание в суспензии

частиц с радиусами от  $r_1 = K \sqrt{\frac{H}{\tau_1}}$  до  $r_{\max}$ , а отношение  $\frac{OO_2}{OO'}$  – содержа-

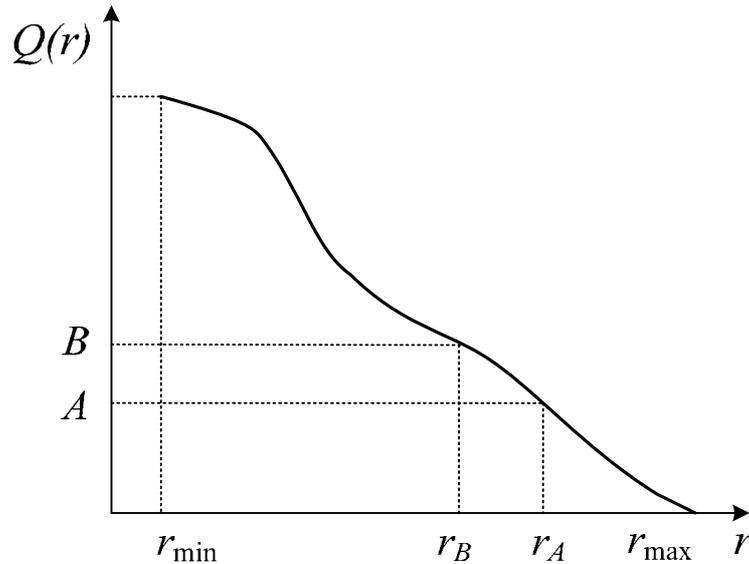
ние частиц с радиусом от  $r_{\max}$  до  $r_2 = K \sqrt{\frac{H}{\tau_2}}$  и т. д. По результатам, полу-

ченным при обработке кривой седиментации, обычно строят *дифференциальную и интегральную кривые распределения*.

*Интегральная или суммарная кривая* распределения  $Q(r)$  показывает зависимость от радиуса суммарного количества частиц с размерами, пре-

вышающими радиус  $r$ . Для ее построения на оси абсцисс откладывают значения радиусов в интервале  $r_{\min}-r_{\max}$ , а на оси ординат относительное содержание (по весу) частиц с радиусом от  $r_{\max}$  до данного радиуса  $r_r$ . Для этого к седиментационной кривой в отдельных точках проводят касательные до их пересечения с осью ординат и рассчитывают:

$$Q(r_1) = \frac{OO_1}{OO_{\max}} \text{ и т. д.}$$

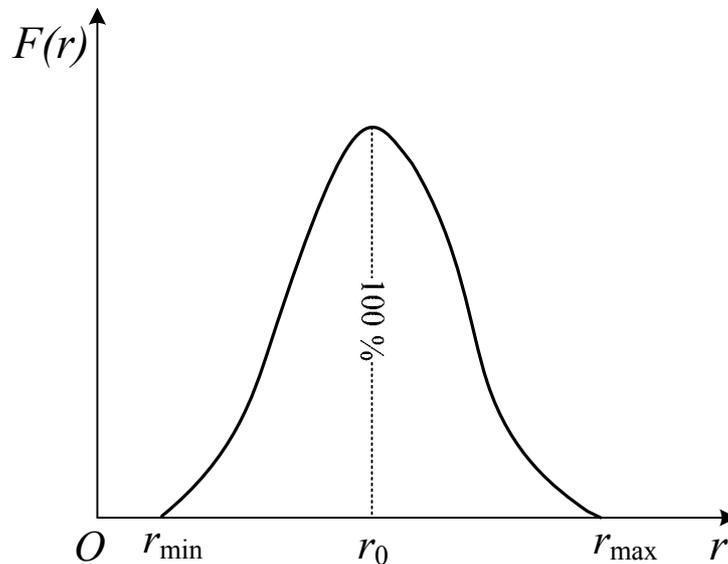


Важным с практической стороны свойством интегральной кривой распределения является возможность быстрого определения содержания в данной суспензии любой фракции частиц. Если нужно найти, например, количество частиц, имеющих размеры в пределах от  $r_B$  до  $r_A$ , то на интегральной кривой отмечают две точки с абсциссой  $r_B$  и  $r_A$ , разность их ординат дает процентное содержание этой фракции. Интегральная кривая обычно имеет S-образную форму, с характерной точкой перегиба, соответствующей наиболее вероятному размеру частиц, содержащихся в данной дисперсной системе.

*Дифференциальная кривая распределения* показывает изменение весового количества при изменении радиуса частиц на единицу вблизи данного значения радиуса  $F(r) = \frac{\Delta Q}{\Delta r}$ .

Для построения дифференциальной кривой распределения используется построенная ранее интегральная кривая, по которой и находят зна-

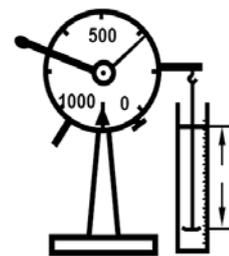
чения  $\frac{\Delta Q}{\Delta r}$  для различных интервалов радиусов. На оси абсцисс откладывается среднее значение радиуса из данного интервала радиусов.



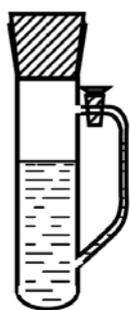
Дифференциальная кривая распределения обычно имеет один максимум, соответствующий наибольшей по весу фракции и наиболее вероятному размеру частиц в данной суспензии. Площадь, ограниченная дифференциальной кривой и осью абсцисс, дает общее весовое количество частиц всех размеров (100 %), а площадь, ограниченная двумя значениями радиусов – процентное содержание в суспензии частиц с радиусами в этом интервале.

Это мы рассмотрели *графический метод* обработки седиментационной кривой (*метод Одена*). Он недостаточно точен. В тех случаях, когда необходима высокая точность результатов, используют *аналитический метод*, предложенный Авдеевым и Цюрупой.

В настоящее время вместо микровесов Фигуровского широко используют торсионные весы, на коромысле которых укрепляется чашечка для накопления осадка. При всей притягательности весового метода определения среднего размера частиц и их распределения по размерам необходимо отметить и его недостатки. В первую очередь это неопределенность начального момента осаждения. За промежуток времени от конца перемешивания суспензии до начала отсчета массы осевших на чашечку частиц обычно успевают осесть самые крупные фракции частиц, что вносит погрешность и в определение конечной массы осадка. Как правило, конечная масса осадка оказывается меньше массы, рассчитанной по концентрации и объему суспен-



зии над чашечкой. Отчасти такое расхождение объясняется неполным осаждением наиболее дисперсной фракции. Кроме того, возможно отклонение траекторий осаждения от линейных, особенно если на поверхности частиц возникает электрический заряд. Частицы, осевшие на чашечку, могут создавать электрическое поле и отклонять от линейной траекторию осаждения.



*Гидростатический метод* предложен Вигнером в 1918 г. Он основан на измерении гидростатического давления столба суспензии с помощью сообщающихся сосудов. Если в одно колено сообщающихся сосудов помещена суспензия, а в другое – чистая ДС или иная жидкость, то высоты уровней суспензии и жидкости будут обратно пропорциональны их плотностям. При оседании частиц суспензии ее плотность уменьшается, и соответственно понижается уровень жидкости во втором колене, что позволяет следить за кинетикой процесса седиментации. Простота метода и его экспрессность обусловили широкое распространение прибора в практике дисперсионного анализа.

### *Литература*

- 📖 1. С. 73–80;
- 📖 2. С. 37–41 (34–38);
- 📖 3. С. 231–239, 194–201;
- 📖 4. С. 222–233, 150–159.

# МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРЕДЫДУЩЕЙ ЛЕКЦИИ:

- ✚ Седиментационный анализ состоит в получении кривой накопления осадка дисперсной фазы от времени и ее последующей обработки и применяется для частиц размерами от 1 до 100 мкм.
- ✚ Интегральная кривая распределения показывает зависимость от радиуса суммарного количества частиц с размерами, превышающими радиус  $r$ .
- ✚ Точка перегиба на интегральной кривой соответствует наиболее вероятному размеру частиц, содержащихся в данной дисперсной системе.
- ✚ Дифференциальная кривая распределения показывает изменение весового количества при изменении радиуса частиц на единицу вблизи данного значения радиуса.
- ✚ Гидростатический метод седиментационного анализа основан на измерении гидростатического давления столба суспензии с помощью сообщающихся сосудов.

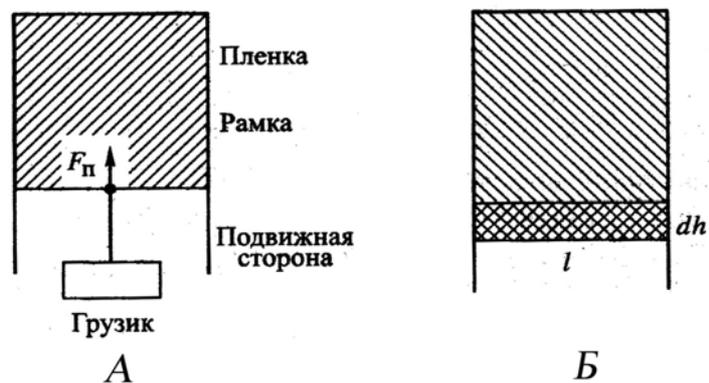
На межфазной поверхности существует поле нескомпенсированных межмолекулярных сил из-за различия в составе и структуре контактирующих фаз, избыточные значения плотностей термодинамических функций, их «сгущение».

*Межфазная поверхность* – конечный по толщине слой, в котором свойства и термодинамические функции отличаются от таковых в объеме.

Молекулы, прилегающие к поверхности по энергетическому состоянию отличны от находящихся в объеме. Для внутренних молекул равнодействующая всех межмолекулярных взаимодействий равна нулю, а для поверхностных молекул она направлена перпендикулярно поверхности внутрь фазы с большим межмолекулярным взаимодействием. Поверхностные молекулы втягиваются в глубь жидкости, и возникает внутреннее давление. Следствием этого является *поверхностное натяжение* ( $\sigma$ ) – важная характеристика поверхности. Существует две трактовки поверхностного натяжения – силовая и энергетическая:

Силовой подход	Энергетический подход
<p>Основываясь на законах механики, величину <math>\sigma</math> рассматривают как следствие внутреннего давления и, в частности, как силу, приложенную к единице длины контура на поверхности раздела, стремящуюся сократить эту поверхность или препятствующую растяжению. Величина <math>\sigma</math> – мера стремления поверхности к сокращению, следствие межмолекулярных сил. Отсюда: <math>\sigma = \frac{F_{\Pi}}{l}</math> – сила, приложенная к единице длины контура поверхности раздела фаз, действующая перпендикулярно контуру и тангенциально (вдоль) поверхности.</p>	<p>Если мы осуществляем увеличение площади поверхности (например, диспергирование), то необходимо вывести молекулы из объема на поверхность <math>s</math>. Надо совершить работу против <math>p_{\text{вн}}</math>. Она тем больше, чем больше <math>p_{\text{вн}}</math>, и мера этой работы – величина <math>\sigma</math>.</p> <p>Если осуществлять обратимый процесс увеличения площади поверхности <math>s</math> на величину <math>ds</math>, то полезная работа будет равна:</p> $\delta W' = -\sigma ds .$ <p>В обратимом процессе полезная работа максимальна и равна изменению энергий Гиббса или Гельмгольца, взятых с обратным знаком. Тогда <math>\sigma</math> можно представить в виде:</p> $\sigma = \left( \frac{\partial A}{\partial s} \right)_{T, V, n_i} \quad \text{и} \quad \sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, P, n_i}$ <p>В общем случае <math>\sigma</math> – частная производная любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности.</p>

Единство энергетического и силового подходов демонстрирует *опыт Дюпре*: на проволочной рамке (рисунок А) образуем мыльную пленку. Нижняя сторона рамки – подвижная и, если ничем не нагружена, поднимается вверх из-за стремления пленки сократиться, т. е. на рамку действует сила поверхностного натяжения  $F_{\Pi}$ . Эту силу можно уравновесить грузом весом  $P = F_{\Pi}$ . При увеличении веса груза на бесконечно малую величину происходит



перемещение подвижной стороны рамки на  $dh$  (рисунок *Б*). Груз при этом совершает работу против силы  $F_n$ :

$$\delta W = -F_n dh.$$

Одновременно из-за увеличения поверхности пленки возрастает поверхностная энергия:

$$dG = \sigma ds = \sigma 2ldh$$

(коэффициент 2 учитывает двусторонность пленки).

Так как  $\delta W = -dG$ , получаем:

$$\sigma = \frac{F_n}{2l} \left[ \frac{\text{Н}}{\text{м}} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right].$$

Таким образом, величина  $\sigma$  может рассматриваться не только как *удельная поверхностная энергия*, но и как *сила*, отнесенная к единице длины контура, ограничивающего поверхность.



Заметим также, что сила поверхностного натяжения  $F_n$  имеет ту же природу, что и показанная ранее равнодействующая сил, приложенных к поверхностным молекулам, но направлена не перпендикулярно поверхности, а вдоль нее (тангенциально к поверхности). Это хорошо видно из модели Дюпре. Именно такое направление силы  $F_n$  и означает стремление к уменьшению площади поверхности.

## ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

В любой гетерогенной системе между двумя соприкасающимися фазами существует область, свойства которой отличаются от свойств составляющих систему фаз – *поверхностный слой*, толщина которого составляет нескольких нанометров. Этот неоднородный по свойствам переходный слой был назван Гиббсом *физической поверхностью разрыва*.

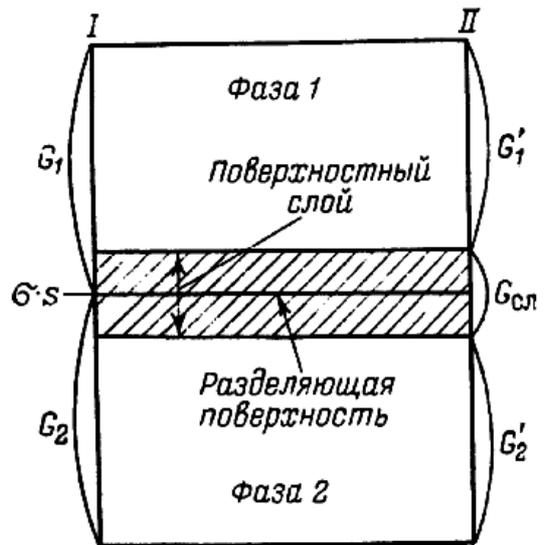
Наиболее просто связь между поверхностными свойствами и термодинамическими характеристиками может быть рассмотрена для однокомпонентных двухфазных систем, например, жидкость–пар.

Термодинамическое описание поверхности разрыва основано на рассмотрении закономерностей изменения по мере ее пересечения (в нормальном направлении, т. е. перпендикулярно) усредненных значений плотности термодинамических функций. Чтобы получить связь между характером распределения плотности термодинамических функций в по-

верхности разрыва и макроскопическими характеристиками поверхности и объемных фаз используется два подхода:

- Метод избыточных величин Гиббса.
- Метод «слоя конечной толщины».

Гиббс предложил относить все изменения термодинамических параметров в слое в сравнении с параметрами объемной фазы к разделяющей поверхности, не имеющей объема или толщины. В соответствии с этим методом поверхность характеризуется непосредственно отражающими проявления поверхностной энергии избыточными термодинамическими параметрами, а объемные фазы считаются однородными вплоть до разделяющей поверхности. В соответствии с методом избыточных величин энергия Гиббса системы равна сумме энергий Гиббса объемных фаз и поверхностной энергии Гиббса  $\sigma s$ , которая является избыточной (имеется в виду избыток энергии Гиббса реальной системы по сравнению с идеализированной):



$$G = G_1 + G_2 + \sigma s .$$

В методе «слоя конечной толщины» рассматривается слой, имеющий *определенные размеры*. Энергия Гиббса той же системы выражается уравнением:

$$G = G'_1 + G''_2 + G_{сл} = G'_1 + G''_2 + G_{сл}^v + \sigma s ,$$

где  $G'_1$  и  $G''_2$  – энергия Гиббса соответственно фазы 1 и фазы 2 до границы поверхностного слоя;  $G_{сл} = \sigma s + G_{сл}^v$  – энергия Гиббса поверхностного слоя;  $G_{сл}^v$  – энергия объема поверхностного слоя;  $\sigma s$  – избыточная поверхностная энергия.

В этом уравнении все параметры отвечают реальному строению системы. Но этот метод использует довольно сложные уравнения, так как термодинамические параметры изменяются нелинейно по толщине слоя. С математической точки зрения метод избыточных величин проще, поэтому далее будем пользоваться им.

Достоинство «метода Гиббса» в том, что он позволяет применять к избыткам термодинамических функций обычные соотношения, справедливые для объемных фаз.

Например, избыток внутренней энергии поверхности конденсированных систем характеризуется выражением:

$$U^s = A^s + TS^s,$$

где индекс  $s$  означает отнесение к единице поверхности.

$$\sigma = \left( \frac{\partial A}{\partial s} \right)_{V,T}$$

$$A^s = \sigma = U^s - TS^s$$

$$\left( \frac{\partial A^s}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V = -S^s$$

$$\sigma = U^s + T \frac{\partial \sigma}{\partial T}$$

В соответствии со вторым законом термодинамики избыточная энтропия равна:

$$S^s = q^s/T,$$

где  $q^s$  – теплота образования единицы поверхности в обратимом процессе.

Учитывая также, что  $A^s = \sigma$ , получим:

$$U^s = \sigma + q^s. \quad (\star)$$

Из объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики, в которое входят все виды энергии:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \phi dq$$

при постоянстве всех параметров, кроме температуры  $T$ , для межфазной поверхности имеем:

$$dG^s = -S^s dT \quad \text{или} \quad \left( \frac{\partial G^s}{\partial T} \right)_p = -S^s = -\frac{q^s}{T} = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p.$$

Подставляя это выражение в уравнение  $(\star)$ , получим:

$$U_s = \sigma - T \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \quad \text{– уравнение Гиббса – Гельмгольца,}$$

которое связывает полную поверхностную энергию с поверхностным натяжением, где  $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$  – температурный коэффициент поверхностного натяжения. Обычно  $\frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0$ .

При достижении  $T_{кр}$  значение  $\partial \sigma / \partial T = 0$ . Менделеев определил критическую температуру как температуру, при которой  $\sigma$  на границе данной жидкости с ее насыщенным паром обращается в 0. При этом исчезает поверхность раздела между фазами. Определение критической температуры по Менделееву соответствует выражению  $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p^k = 0$ .

## АДГЕЗИЯ. РАСТЕКАНИЕ. СМАЧИВАНИЕ

В соответствии со вторым законом термодинамики самопроизвольными являются процессы, для которых  $dG < 0$ . Энергию Гиббса поверхности можно выразить как  $G = \sigma \cdot S$ , тогда

$$dG = \sigma ds + s d\sigma$$

Исходя из этого, все поверхностные явления можно разделить на две большие группы.

Одни процессы приводят к самопроизвольному уменьшению поверхности раздела фаз:  $ds < 0$ ,  $\sigma = \text{const}$ .

Это приобретение каплями жидкости сферической формы, укрупнение частиц в процессах коагуляции, коалесценции, изотермическая перегонка.

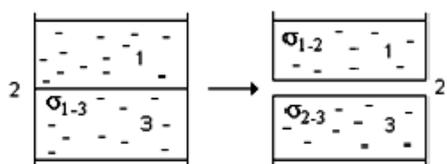
Другие процессы сопровождаются снижением межфазного натяжения:  $d\sigma < 0$ ,  $s = \text{const}$ .

Это процессы адгезии, адсорбции, смачивание, растекание.

Адгезия – это слипание двух разнородных твердых тел или жидких поверхностей за счет межмолекулярных сил.

Если две взаимно нерастворимые жидкости либо жидкость и твердое тело, либо, наконец, два твердых тела приведены в тесный контакт, то под действием межмолекулярных сил они прочно прилипают друг к другу, так что для их разделения нужно произвести определенную работу.

Работа адгезии  $W_a$  – это работа обратимого разрыва адгезионной связи, отнесенная к единице площади, Дж/м<sup>2</sup>.



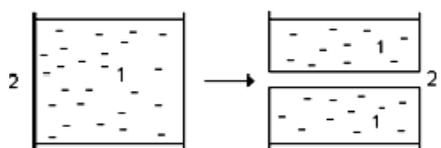
Предположим, что две жидкости 1 и 3 соприкасаются друг с другом и находятся в среде 2. Мысленно отделим их друг от друга. Тогда образуются две поверхности: жидкости 1 с поверхностным натяжением  $\sigma_{1-2}$ ,

жидкости 3 с поверхностным натяжением  $\sigma_{2-3}$ , а поверхность раздела с поверхностным натяжением  $\sigma_{1-3}$  исчезнет.

Работа адгезии будет равна:

$$W_a = \sigma_{1-2} + \sigma_{2-3} - \sigma_{1-3} - \text{уравнение Дюпре.} \quad (1)$$

*Работа когезии* – работа, необходимая для разрыва однородной объемной конденсированной фазы  $W_k$ .



$$W_k = 2\sigma_{1-2}, \quad (2)$$

коэффициент 2 означает образование двух новых поверхностей.

*Смачивание* – разновидность адгезии, относящаяся к взаимодействию типа ЖТ. Оно может быть контактным (при контакте трех фаз) и иммерсионным (при полном погружении твердого тела в жидкость).

Характеристики процесса смачивания – *интегральная и дифференциальная теплоты смачивания*.

*Дифференциальная теплота* – это теплота, которая выделяется при нанесении на поверхность при данной степени ее заполнения бесконечно малого количества жидкости. Это характеристика поля поверхностных сил.

*Интегральная теплота смачивания* – теплота, которая выделяется при нанесении определенного количества жидкости на единицу площади поверхности.

Ребиндер предложил за критерий гидрофильности поверхности взять отношение теплот смачивания поверхности водой и каким-либо углеводородом.

Если  $\frac{q_{\text{воды}}}{q_{\text{УВ}}} < 1$   поверхность гидрофобна;

$\frac{q_{\text{воды}}}{q_{\text{УВ}}} > 1$   поверхность гидрофильна.

Вещество	Коэффициент гидрофильности
Крахмал	20,0
Кварц	2,0
Активированный уголь	0,4

Жидкость при контакте с твердым телом принимает такую форму, при которой по ее контуру устанавливается равновесие сил поверхностного натяжения. Возьмем любую точку контура капли. Здесь действуют три силы поверхностного натяжения. Каждая из них направлена тангенциально к соответствующей поверхности и стремится уменьшить эту поверхность. При этом сила  $\sigma_{ТГ}$  стремится, по существу, «растянуть» каплю по поверхности (для уменьшения взаимодействия типа ТГ), а две другие силы стремятся «сжать» каплю. Отсюда – уравнение Юнга для баланса сил:

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta,$$

где используется силовая трактовка  $\sigma$ . Угол  $\theta$  между твердой поверхностью и касательной к капле в точке контура – это *краевой угол*.

Случай, когда  $\theta = 0^\circ$ , т. е. жидкость растекается и покрывает всю поверхность, называется *полным смачиванием*; когда  $\theta = 180^\circ$  – *полным несмачиванием*.

Подставив в уравнение Юнга (1) и (2), получим:

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

Для характеристики процесса растекания вводится понятие работы  $W_p$  или коэффициента  $f$  растекания:

$$W_p(f) = W_a - W_k$$

Чтобы улучшить растекание необходимо увеличить  $W_a$  или уменьшить  $W_k$ .

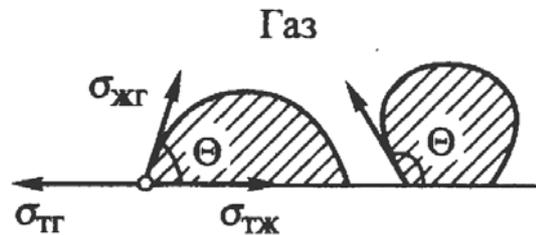
Бензол Ж <sub>1</sub>	Если жидкость контактирует с другой жидкостью (например, бензол с водой, $\sigma_{\text{бензола}} < \sigma_{\text{воды}}$ ), то вследствие их взаимного насыщения $f$ уменьшается.
Вода Ж <sub>2</sub>	

Жидкость с меньшим  $\sigma$  растекается по жидкости с большим  $\sigma$ .

$$W_a = \sigma_{Ж_1Г} + \sigma_{Ж_2Г} - \sigma_{Ж_1Ж_2} \quad \text{и} \quad W_k = 2\sigma_{Ж_2Г}.$$

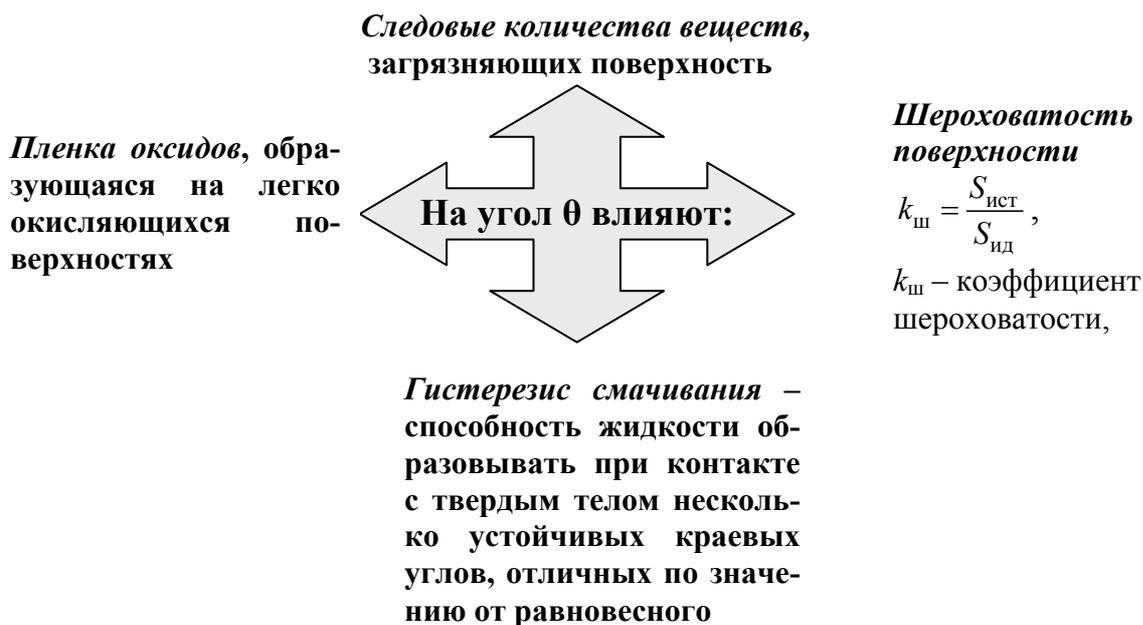
Тогда

$$f = W_a - W_k = \sigma_{Ж_1Г} - \sigma_{Ж_2Г} - \sigma_{Ж_1Ж_2}.$$



Пусть будет неограниченное растекание, т. е.  $f=0$ :  
 $\sigma_{ж_1ж_2} = \sigma_{ж_1г} - \sigma_{ж_2г}$  – это выражение иллюстрирует эмпирическое правило Антонава: межфазное натяжение на границе двух жидкостей равно разности поверхностных натяжений этих взаимно насыщенных жидкостей на границе с воздухом.

Явление смачивания можно наблюдать и тогда, когда в качестве третьей фазы вместо воздуха взята вторая жидкость, не смешивающаяся с первой и имеющая большую плотность. Между ними будет происходить конкуренция и нетрудно видеть, что из двух жидкостей смачивать поверхность будет та, значение полярности которой ближе к полярности твердого тела. О жидкости, лучше смачивающей поверхности, говорят, что она обладает большим избирательным смачиванием по отношению к данной поверхности.



### Литература

- 📖 1. С. 114–117, 153–169
- 📖 2. С. 48–63 (44–57)
- 📖 3. С. 21–39 (19–32);
- 📖 4. С. 15–55 (5–36, 81, 94–109).

### КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

*ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРЕДЫДУЩЕЙ ЛЕКЦИИ:*

- ✚ Поверхностное натяжение – важная характеристика межфазной поверхности.
- ✚ Существует две трактовки  $\sigma$  – силовая и энергетическая. Их единство демонстрирует опыт Дюпре.
- ✚ Для описания термодинамики поверхностных явлений используют «метод избыточных величин Гиббса» и «метод слоя конечной толщины».
- ✚ Адгезией называют межфазное взаимодействие или взаимодействие между контактирующими поверхностями конденсированных тел разной природы. Адгезия обусловлена межмолекулярными силами.
- ✚ Работа адгезии  $W_a$  – это работа обратимого разрыва адгезионной связи, отнесенная к единице площади. Она выражается уравнением Дюпре:

$$W_a = \sigma_{1-2} + \sigma_{2-3} - \sigma_{1-3}.$$

- ✚ Работа когезии  $W_k$  – это работа, необходимая для разрыва однородной объемной фазы:  $W_k = 2\sigma_{1-2}$ .
- ✚ Смачивание – это разновидность адгезии, относящаяся к взаимодействию типа ЖТ.
- ✚ Жидкость при контакте с твердым телом принимает такую форму, при которой по ее контуру устанавливается равновесие сил поверхностного натяжения:
 
$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta$$
 – уравнение Юнга.
- ✚ Правило Антонова: межфазное натяжение на границе двух жидкостей равно разности поверхностных натяжений их взаимно насыщенных растворов на границе с воздухом.

Искривление поверхности вносит изменения в термодинамические свойства систем и вызывает капиллярные явления. Они возникают при смачивании, диспергировании и проявляются в том случае, когда давления в контактирующих фазах в состоянии равновесия не одинаковы.

Кривизна возникает за счет изменения площади и положения поверхности: пусть на величину  $dS$  изменяется площадь межфазной поверхности, тогда энергия поверхности изменяется на  $\sigma dS$ .

Одновременно изменяется и объем фаз на  $dV_1$  и  $dV_2$ .

$$dV_1 = -dV_2, \text{ так как } V = \text{const.}$$

Изменение объемов вызывает и изменение энергии каждой из фаз на  $p_1 dV_1$  и  $p_2 dV_2$  соответственно.

Тогда изменение энергии Гельмгольца для данной системы:

$$dA = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \sigma dS .$$

В состоянии равновесия  $dA = 0$ . Учтем, что  $dV_1 = -dV_2$  и получим:

$$-p_1 dV_2 + p_2 dV_2 = \sigma dS .$$

$$(p_2 - p_1) dV_2 = \sigma dS ; \quad (p_2 - p_1) dV = \sigma dS ;$$

$$p_2 - p_1 = \sigma \frac{dS}{dV} , \text{ где } \frac{dS}{dV} - \text{кривизна поверхности,}$$

$$p_2 - p_1 = \Delta p - \text{капиллярное давление,}$$

$$\Delta p = \sigma \frac{dS}{dV} - \text{закон Лапласа.}$$

Из уравнения Лапласа следует, что фазы, разделенные искривленной поверхностью, могут находиться в равновесии только при разных давлениях внутри фаз. В фазе, имеющей положительную кривизну, давление больше, чем внутри фазы с отрицательной кривизной. Разность давления в фазах, разделенных искривленной поверхностью, называют капиллярным давлением.

Для сферы: 
$$\frac{dS}{dV} = \frac{d(4\pi \cdot r^2)}{d\left(\frac{4}{3}\pi \cdot r^3\right)} = \frac{8\pi \cdot r}{4\pi \cdot r^2} = \frac{2}{r} ;$$

Для цилиндра: 
$$\frac{dS}{dV} = \frac{1}{r} ;$$

В общем случае: 
$$\frac{dS}{dV} = \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) , \text{ где } r_1 \text{ и } r_2 - \text{главные радиусы}$$

кривизны.

**Следовательно: чем меньше  $r$ , тем больше кривизна поверхности и соответственно капиллярное давление  $\Delta p$ .**

Если центр кривизны лежит внутри жидкости, то кривизна положительная, если вне жидкости – отрицательная.

Капиллярное давление можно рассматривать как добавочное давление, которая в зависимости от знака кривизны поверхности, увеличивает

или уменьшает внутреннее молекулярное давление по сравнению с молекулярным давлением при наличии плоской поверхности.



Если давление в одной из фаз можно поддерживать постоянным, например, атмосферное давление в воздушной фазе, то разность давлений будет характеризовать изменение давления в конденсированной фазе с искривленной поверхностью  $p_r$  по сравнению с давлением при наличии в такой же фазе ровной (плоской) поверхности  $p_\infty$ :  $\Delta p = p_r - p_\infty$ .

! Капиллярное давление всегда направлено к центру кривизны!

Если имеем каплю жидкости в паре или пузырек газа в жидкости, то капиллярное давление создается силами поверхностного натяжения, действующими по касательной к поверхности раздела. Искривление поверхности ведет к появлению составляющей, направленной внутрь объема одной из фаз.

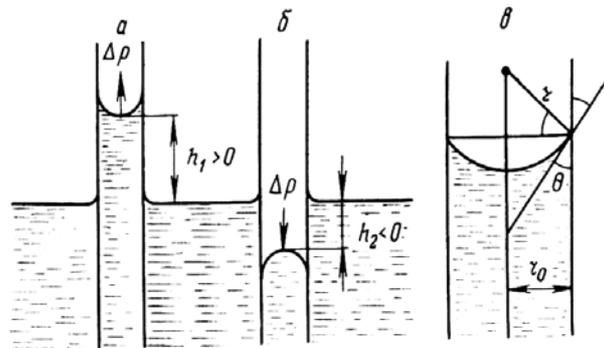
Если  $\frac{dS}{dV} > 0$ , то  $\Delta p$  увеличивает внутреннее давление;

$\frac{dS}{dV} < 0$ , то  $\Delta p$  уменьшает внутреннее молекулярное давление.

! Пример проявления капиллярного давления – движение жидкости по капиллярам.

Рассмотрим положение уровней жидкости в двух капиллярах, один из которых имеет лиофильную поверхность, и поэтому стенки его смачиваются, у другого внутренняя поверхность лиофобизирована и не смачивается. В первом капилляре (а) поверхность жидкости имеет отрицательную кривизну, поэтому дополнительное давление Лапласа стремится растянуть жидкость и поднимает ее в капилляре. Жидкость поднимается по капилляру, пока капиллярное давление не уравновесится гидростатическим давлением столбика поднявшейся на высоту  $h$  жидкости.

Кривизна жидкости во втором капилляре (б) положительна, дополнительное давление направлено внутрь жидкости, в результате жидкость в капилляре опускается (отрицательное капиллярное поднятие).



При равновесии лапласовское давление равно гидростатическому давлению столба жидкости высотой  $h$ :

$$\Delta p = \pm 2\sigma/r = (\rho - \rho_0)gh,$$

где  $\rho$  – плотность жидкости;  $\rho_0$  – плотность газовой фазы;  $g$  – ускорение свободного падения;  $r$  – радиус мениска.

Чтобы высоту капиллярного поднятия связать с характеристикой смачивания, радиус мениска необходимо выразить через угол смачивания  $\theta$  и радиус капилляра  $r_0$ . На рисунке *в* показан мениск жидкости в капилляре. Видно, что  $r_0 = r \cdot \cos\theta$ , тогда высоту капиллярного поднятия можно представить в виде *формулы Жюрена*:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r_0(\rho - \rho_0)g}.$$

☑ При отсутствии смачивания  $\theta > 90^\circ$ ,  $\cos\theta < 0$ , уровень жидкости в капилляре опускается на величину  $h$ .

☑ При полном смачивании  $\theta = 0^\circ$ ,  $\cos\theta = 1$ , в этом случае радиус мениска равен радиусу капилляра.

*Примеры капиллярных явлений:*

- жидкость не может вытечь из капилляра под действием силы тяжести;
- жидкость не переполняет капилляр, хотя высота капилляра меньше  $h$ , определенной по формуле Жюрена.



**Роль капиллярных явлений в природе и технике огромна. Ими обусловлено проникновение жидкости по тонким каналам в почвах и растениях, пропитка бумаги, тканей, появление сырости в подвалах зданий. Водонепроницаемость тканей обеспечивается их гидрофобностью и, как следствие, отрицательным капиллярным поднятием.**

## **ВЛИЯНИЕ КРИВИЗНЫ ПОВЕРХНОСТИ НА ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ**

Термодинамическая реакционная способность характеризует способность вещества переходить в новое состояние: вступать в химическую реакцию или переходить в новую фазу.

Термодинамическая реакционная способность характеризуется химическим сродством, которое можно выразить или изменением энергии Гиббса или разностью  $\mu$ .

Пусть в паре образуются капли, т. е. идет искривление поверхности, обусловленное изменением дисперсности.

Запишем объединенное уравнение 1 и 2-го законов термодинамики для изменения энергии Гиббса, которое обусловлено изменением дисперсности:

$$dG_{\text{дисп}} = -SdT + Vdp.$$

Рассмотрим случай, когда  $T = \text{const}$ , а  $V = V_{\text{м}}$ , где  $V_{\text{м}}$  – молярный объем жидкости. Тогда:

$$dG_{\text{дисп}} = V_{\text{м}} dp = V_{\text{м}} \cdot \frac{2\sigma}{r} \quad \text{или} \quad \Delta G_{\text{дисп}} = V_{\text{м}} \Delta p.$$

$$\text{В общем случае} \quad \Delta G_{\text{дисп}} = \pm V_{\text{м}} \cdot \frac{2\sigma}{r}.$$

Пусть происходит переход вещества из конденсированной фазы в газообразную. Примем газ за идеальный. Тогда дополнительное изменение энергии Гиббса, связанное с изменением дисперсности, составляет:

$$\Delta G_{\text{дисп}} = RT \ln \frac{p_r}{p_{\infty}},$$

где  $p_r$  – давление насыщенного пара над искривленной поверхностью;  
 $p_{\infty}$  – давление насыщенного пара над плоской поверхностью.

$$\ln \frac{p_r}{p_{\infty}} = \pm \frac{2\sigma \cdot V_{\text{м}}}{rRT} \quad \text{– уравнение Томсона (Кельвина)}.$$

Это уравнение выражает условия равновесия жидкости и пара при наличии между ними искривленной поверхности.

#### Следствия из уравнения:

① если  $\frac{dS}{dV} > 0$  – кривизна положительна, давление насыщенного пара над искривленной поверхностью (*над каплей!*) больше, чем над плоской, и тем больше, чем меньше радиус капли, т. е. чем больше кривизна;

② если  $\frac{dS}{dV} < 0$  – все наоборот;

③ если жидкость смачивает капилляр, то давление насыщенного пара в капилляре меньше, чем над плоской поверхностью, т. е. конденсация паров идет при меньшем давлении. Это явление *капиллярной конденсации*.

Аналогичное уравнение можно записать и для растворимости твердых тел, т.е. для зависимости растворимости  $c_r$  кристаллов вещества от их размера:

$$\ln \frac{c_r}{c_\infty} = \pm \frac{2\sigma \cdot V_M}{rRT}$$

с увеличением дисперсности растворимость растёт;

 **уравнение Гиббса – Фрейндлиха – Оствальда**

растворимость зависит от знака кривизны;

$c_r$  – растворимость вещества в высокодисперсном состоянии при наличии искривленной поверхности;

$c_\infty$  – растворимость крупных частиц вещества, т. е. макроскопической фазы при наличии плоской поверхности.

① если  $\frac{dS}{dV} > 0$  – такие участки на поверхности частицы растворяются;

② если  $\frac{dS}{dV} < 0$  – такие участки наращиваются.

Это уравнение иногда используется для определения величины  $\sigma$  на границе твердое тело/газ по растворимости частиц вещества с различной степенью дисперсности. Однако полученные этим методом значения  $\sigma$  не являются очень точными. Для более точной оценки используют другие методы.

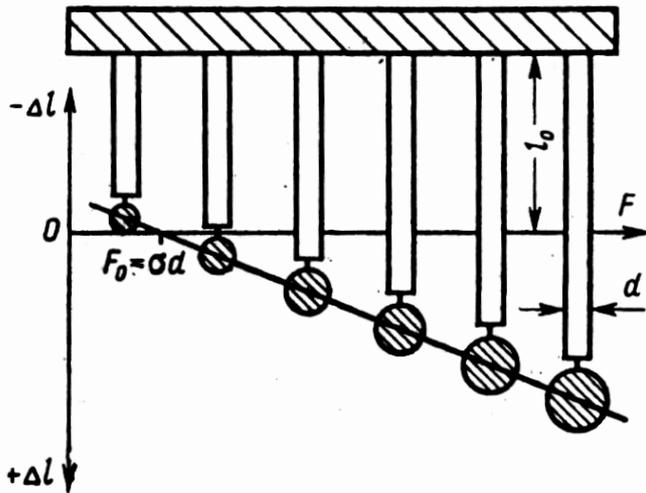
Зависит ли величина поверхностного натяжения от дисперсности? В действительности при высоких значениях дисперсности ее влияние на  $\sigma$  следует учитывать:

$$\frac{\sigma}{\sigma_d} = 1 + 2l_0 / r,$$

где  $r$  – радиус кривизны,  $l_0$  – толщина поверхностного слоя.

## МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

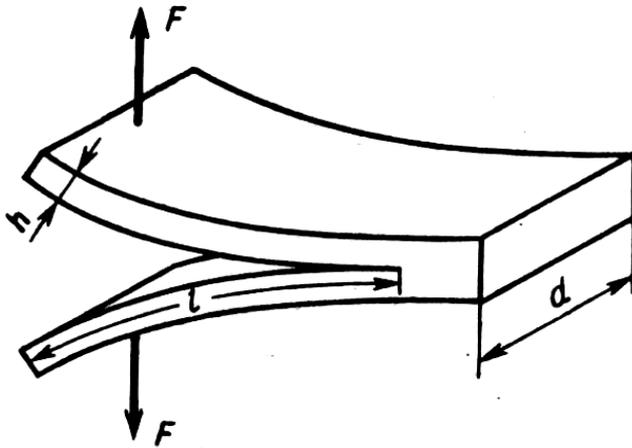
К настоящему времени разработано несколько методов, позволяющих измерять поверхностную энергию твердых тел. Для пластичных твердых тел вблизи точки плавления (в основном для металлов) удается реализовать разработанный Тамманом и Удиным *метод нулевой ползуче-*



сти. К тонким полоскам фольги шириной  $d$  подвешиваются грузики разного веса. Образцы тщательно термостатируются при температуре несколько ниже температуры плавления в течение достаточно длительного времени. Затем измеряется изменение длины образцов  $\Delta l$ .

В зависимости от веса грузика  $F$  происходит либо удлинение образцов, либо

сокращение их длины под действием сил поверхностного натяжения; обычно наблюдается линейная зависимость удлинения от приложенной силы. Точке пересечения прямой  $\Delta l(F)$  с осью абсцисс («нулевой ползучести») отвечает равенство нагрузки  $F$  силам поверхностного натяжения по периметру фольги. Точное рассмотрение, учитывающее изменение формы образца при постоянстве его объема, показывает, что в условии равновесия должен быть введен коэффициент  $1/2$ , так что  $F = \sigma \cdot d$ .



В противоположном случае весьма хрупких твердых тел, особенно монокристаллов с хорошо выраженной спайностью, например, слюды, удается реализовать предложенный Обреимовым *метод расщепления по плоскости спайности*. В этом методе обычно измеряется сила  $F_c$ , которую необходимо приложить для того чтобы

заранее образованная в твердом теле трещина стала развиваться дальше. Связь силы  $F_c$  с поверхностным натяжением  $\sigma$ , проявляющимся в данном случае как работа образования новой поверхности, с длиной трещины  $l$ , а также толщиной  $h$ , шириной  $d$  и модулем Юнга  $E$  отщепляемой пластинки дается уравнением

$$\sigma = \frac{6(F_c l)^2}{E d^2 / h^3}.$$

Для определения поверхностной энергии твердых тел используют также зависимость растворимости от размера частиц с привлечением уравнения Томсона (Кельвина). Однако существенное ограничение на применение этого метода накладывает то обстоятельство, что повышенная растворимость частиц, полученных при механическом измельчении, связана также с появлением в них многочисленных дефектов: упругих и неупругих искажений решетки в результате механического воздействия.

### *Литература*

-  1. С. 99–103, 331–335;
-  2. С. 66–74 (60–68);
-  3. С. 106–111 (87–91);
-  4. С. 55–63 (30–36).

## АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРЕДЫДУЩЕЙ ЛЕКЦИИ:

- ✚ Искривление поверхности вызывает капиллярные явления.
- ✚ Зависимость капиллярного давления от  $\sigma$  и кривизны поверхности выражается законом Лапласа  $\Delta p = \sigma \frac{dS}{dV}$ .
- ✚ Капиллярное давление всегда направлено к центру кривизны.
- ✚ Уравнение Томсона (Кельвина) выражает условия равновесия жидкости и пара при наличии между ними искривленной поверхности:
 
$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \pm \frac{2\sigma \cdot V_M}{rRT}$$
- ✚ Для оценки поверхностной энергии твердых тел используют методы нулевой ползучести и расщепления по плоскости спайности.

*Адсорбция* – самопроизвольное перераспределение компонентов между поверхностным слоем и объемной фазой.

Для количественной характеристики адсорбции используются две величины:

### 1. Удельная (гиббсовская) адсорбция $\Gamma_i$ :

$$\Gamma_i = \frac{n_i - (n'_i + n''_i)}{s} = \frac{n_i^s}{s},$$

где  $n_i$  – количество вещества в реальной системе;  $n'_i$  – в фазе I,  $n''_i$  – в фазе II идеальной системы,  $s$  – площадь межфазной поверхности.

Таким образом, гиббсовская адсорбция – это избыток вещества в межфазном поверхностном слое, приходящийся на единицу площади поверхности по сравнению с количеством вещества в таком же объеме фазы.

$$\Gamma_i = \frac{(c_i^s - c_i)V}{s} = (c_i^s - c_i)\delta,$$

где  $\delta$  – толщина поверхностного слоя,  $[\Gamma_i] = [\text{кг}/\text{м}^2], [\text{моль}/\text{кг}], [\text{кг}/\text{кг}]$ .

### 2. Полная адсорбция $a_i$ :

*Полная адсорбция* – количество вещества в поверхностном слое толщиной  $\delta$  на единицу поверхности или массы адсорбента:  $a_i = c_i^s \delta$ .

Между  $\Gamma_i$  и  $a_i$  существует взаимосвязь:  $a_i = \Gamma_i + c_i \delta$ .

$a_i$  всегда больше 0

$\Gamma_i$  может быть больше и меньше 0

## УРАВНЕНИЯ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ ПРОЦЕСС АД-СОРБЦИИ

### 1. Уравнение Гиббса

Рассмотрим вывод уравнения Гиббса, предложенный Ребиндером

Если деформировать поверхность раздела фаз двухкомпонентной системы, то затраченная работа складывается из работы по созданию новой поверхности и работы по распределению компонентов между поверхностным слоем и объемами фаз:

$$\psi = \sigma + \sum \mu_i \Gamma_i .$$

$\swarrow$   
 Механическая работа

$\searrow$   
 Химическая работа

Поверхность разрыва должна быть эквипотенциальна по одному из компонентов, например, по растворителю ( $\Gamma_1 = 0$ ). Тогда, отбросив индекс 2, относящийся к растворенному веществу, имеем:

$$\psi = \sigma + \mu \Gamma .$$

Продифференцируем по  $\mu$ :

$$\frac{d\psi}{d\mu} = \frac{d\sigma}{d\mu} + \mu \frac{d\Gamma}{d\mu} + \Gamma .$$

Запишем левую часть полученного уравнения в виде:

$$\frac{d\psi}{d\mu} = \frac{d\psi}{d\Gamma} \cdot \frac{d\Gamma}{d\mu} .$$

Величина  $\frac{d\psi}{d\Gamma}$ , как производная энергии по количеству вещества, соответствует химическому потенциалу и выражает изменение поверхностной энергии с увеличением адсорбции растворенного вещества.

$$\mu \frac{d\Gamma}{d\mu} = \frac{d\sigma}{d\mu} + \mu \frac{d\Gamma}{d\mu} + \Gamma$$



$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu} - \text{термодинамическое уравнение адсорбции Гиббса.}$$

Это уравнение характеризует равновесие между объемными фазами и поверхностным слоем при постоянных температуре и объеме.

В состоянии равновесия между объемными фазами и поверхностным слоем:

$$d\psi = d\sigma + \Gamma d\mu = 0.$$

Можно несколько условно сказать, что минимуму свободной энергии системы на единицу площади поверхности (при заданной величине адсорбции  $\Gamma$ ) соответствует равновесие между «механическими» и «химическими» силами, то есть между стремлением системы к уменьшению поверхностной энергии за счет концентрирования в поверхностном слое некоторых веществ и невыгодностью такого концентрирования из-за возрастания их химического потенциала.

Процессы адсорбции в коллоидных системах идут в сторону самопроизвольного увеличения градиента концентрации веществ на межфазной поверхности. Такие системы в процессе диспергирования способны совершать полезную работу за счет градиента химического потенциала.

Для достаточно разбавленных растворов:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c.$$

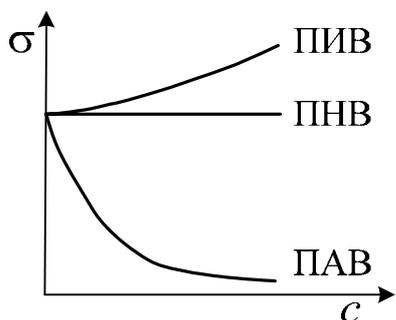
$$d\mu = RT \frac{dc}{c}$$



$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \text{ — уравнение Гиббса для разбавленных растворов.}$$

Уравнение Гиббса было проверено экспериментально на веществах, для которых  $\Gamma > 0$  и  $\Gamma < 0$ .

Вещества, для которых  $\Gamma > 0$ , снижают  $\sigma$   $\left(\frac{d\sigma}{dc} < 0\right)$  — это ПАВ, поверхностно-активные вещества;



вещества, для которых  $\Gamma < 0$ , повышают  $\sigma$ , но незначительно — это ПИВ, поверхностно-инактивные вещества;

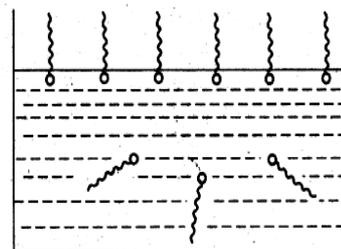
вещества, которые не влияют на  $\sigma$  — поверхностно-неактивные вещества (ПНВ).

Как правило, ПАВ являются дифильными, т. е. их молекулы обладают полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной) частями: .

В случае органических молекул неполярные части обычно имеют углеродородную структуру, а полярные части содержат электрофильные атомы (O, N, S, P и т. д.).



Если такие дифильные вещества находятся в воде, то термодинамически выгодно, чтобы они концентрировались на поверхности раздела фаз и имели при этом определенную ориентацию: углеводородные хвосты должны быть обращены к неполярной фазе (например, к воздуху), а полярные головки – к полярной (водной) фазе.

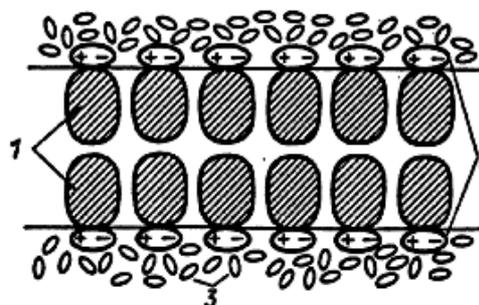


**По существу, из-за увеличения взаимодействия поверхностных молекул (ПАВ) с соседней фазой снижается результирующая сила, направленная внутрь фазы. Поэтому меньше становится избыточная энергия поверхностных молекул, что и означает понижение  $\sigma$ .**

Ребиндер делит ПАВ на две группы:

<p>I. Истинно растворимые в воде, не образующие мицеллярных структур. Такие ПАВ поверхностно активны на границе вода–воздух, проявляют слабое смачивающее и пенообразующее действие</p>	<p>II. Мицеллообразующие ПАВ. Такие ПАВ используются в качестве моющих средств, смачивателей, флотореагентов, эмульгаторов и т. д.</p>
---	--

**?** Поверхностно-активными являются такие исключительно важные биологические вещества, как фосфолипиды. Для важнейших фосфолипидов характерно наличие гидрофильного фрагмента, содержащего одновременно положительный и отрицательный заряды (цвиттер-ион) в сочетании с большими гидрофобными фрагментами. Важнейшим представителем фосфолипидов является лецитин. Лецитин и другие фосфолипиды в водной фазе образуют двойной слой (бислой) из обращенных наружу фосфорилхолиновых или других аналогично построенных фрагментов и направленных друг к другу гид-



рофобных областей (остатков жирных кислот). Такой слой получил название фосфолипидной мембраны. В реальных биологических мембранах в него включены также молекулы белка. Фосфолипидные мембраны являются важнейшим структурным элементом живой материи – они отделяют содержимое клетки от окружающей водной среды, ядро от цитоплазмы, создают многочисленные внутриклеточные перегородки.

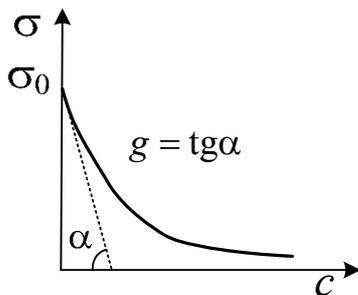
*Строение фосфолипидной мембраны:*

- 1 – гидрофобная область;
- 2 – гидрофильные цвиттер-ионные фрагменты;
- 3 – дипольные молекулы растворителя.

Что же касается ПИВ, то обычно это низкомолекулярные электролиты. Введение в водный раствор ионов лишь усиливает полярность среды, т. е. увеличивает разность полярностей и, как следствие,  $\sigma$  на границе с менее полярной средой.

Способность вещества влиять на  $\sigma$  характеризуется величиной *поверхностной активности*:

$$g = \lim_{c \rightarrow 0} \left( -\frac{d\sigma}{dc} \right)_{P,T}$$



$g$  определяется графически по изотермам поверхностного натяжения.

**?** Вы поняли, почему берется тангенс именно этого угла  $\alpha$ ?

Для характеристики процесса адсорбции вводится понятие работы адсорбции – это работа, которую совершает система при обратимом изотермическом переносе вещества из объема фазы на межфазную поверхность. По Ребиндеру:

$$W_{\text{адс}} = W_0 + n \cdot \Delta W,$$

где  $W_0$  – работа по переносу полярной части;  $\Delta W$  – работа по переносу одной  $\text{CH}_2$ -группы;  $n$  – число групп.

Ленгмюр предложил

$$W_{\text{адс}} = RT \ln \frac{a}{c_v \cdot \delta},$$

где  $c_v$  – равновесная концентрация в объеме.

Если адсорбция происходит в стандартных условиях,

$$\text{то } W_{\text{адс}} = -\Delta G, \quad W = -\Delta G = \mu_0^v - \mu_0^s.$$

Процесс адсорбции – самопроизвольное выравнивание химических потенциалов компонента в объеме и поверхностном слое. Тогда:

$$\mu_0^v + RT \ln c_v = \mu_0^s + RT \ln c_s,$$

$$\mu_0^v - \mu_0^s = RT \ln \frac{c_s}{c_v} = RT \ln \frac{a}{c_v \cdot \delta},$$

т. е. работа адсорбции зависит от концентрации компонента в объеме:

$$\frac{c_s}{c_v} = e^{\left( \frac{\mu_0^v - \mu_0^s}{RT} \right)} = \kappa = \text{const}$$

$\frac{c_s}{c_v} = \kappa$  – константа распределения компонента между поверхностным слоем и объемом.

$$c_s = c_v \cdot \kappa \text{ – аналог уравнения Генри.}$$

Если  $c_s \gg c_v$ , то  $a \approx \Gamma$ , тогда:

$$a = c_v \cdot \kappa_\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}.$$

Разделим переменные:

$$-d\sigma = -\kappa_\Gamma RT dc$$

и проинтегрируем в определенных пределах:

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = -\kappa_\Gamma RT \int_0^c dc$$

$\sigma = \sigma_0 - \kappa_\Gamma RT dc$  – зависимость  $\sigma$  от  $c$  в области очень разбавленных растворов. То есть для области низких концентраций, в которых соблюдается закон Генри,  $\sigma$  прямолинейно зависит от концентрации  $c$ :

$$\kappa_\Gamma RT = tg\alpha, \quad \kappa_\Gamma RT = -\frac{d\sigma}{dc} \quad \rightarrow \quad g = \kappa_\Gamma RT.$$

**?** Вы не забыли, как называется величина  $g$ ?  
В честь кого она названа?

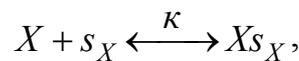
## 2. Уравнение Ленгмюра

В области высоких концентраций закон Генри не соблюдается, но можно использовать *уравнение Ленгмюра*:

$$a = a_{\infty} \frac{\kappa c}{1 + \kappa c},$$

где  $a_{\infty}$  – предельная адсорбция, адсорбция при предельном заполнении поверхности монослоем.

В основе вывода данного уравнения – описание адсорбции формальным химическим уравнением:



где  $X$  – молекула ПАВ в объемной фазе;  $s_X$  – свободный участок поверхности;  $Xs_X$  – «комплекс» молекулы с соответствующим участком поверхности.

Уравнение описывает динамическое равновесие, устанавливающееся между поверхностным слоем и объемной фазой в отношении растворенного вещества.

Данное равновесие характеризуется константой адсорбции:

$$\kappa = \frac{[Xs_X]}{[X] \cdot [s_X]}.$$

Величина же адсорбции, очевидно, равна

$$a = a_{\infty} Y,$$

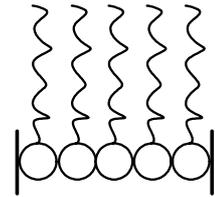
где  $Y$  – степень насыщения поверхности веществом  $X$  (доля участков  $s_X$ , занятых веществом). Имеем:

$$Y = \frac{[Xs_X]}{[s_X]_o} = \frac{[Xs_X]}{[Xs_X] + [s_X]} = \frac{[Xs_X]}{[Xs_X] + \frac{[Xs_X]}{\kappa[X]}} = \frac{\kappa[X]}{\kappa[X] + 1}.$$

Чтобы перейти к уравнению Ленгмюра, надо заменить  $[X]$  на  $c$  (общую концентрацию ПАВ в растворе):

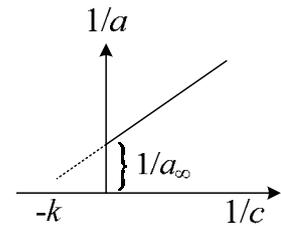
$$a = a_{\infty} \frac{\kappa c}{1 + \kappa c}$$

Ленгмюр ввел принцип независимости поверхностного действия, согласно которому в гомологических рядах различных ПАВ (спиртов, аминов, кислот и др.) предельное значение адсорбции для всех членов одинаково, т. е. не зависят от длины углеводородного радикала. При предельном заполнении поверхностного слоя возможен только один вариант расположения молекул – частокол Ленгмюра.



Количество молекул зависит не от длины хвоста, а только от площади поперечного сечения молекулы. Нетрудно видеть: если  $c = 1/\kappa$ , то  $a = a_\infty/2$ .

Оба параметра  $a_\infty$  и  $\kappa$  можно найти, если экспериментально определить значение  $a$  при разных концентрациях ПАВ и для графического представления данных воспользоваться линейной формой уравнения Ленгмюра.



Преобразуем уравнение Ленгмюра к такому виду:

$$\frac{1}{a} = \frac{\kappa c + 1}{a_\infty \kappa c} = \frac{1}{a_\infty} + \frac{1}{a_\infty \kappa c}.$$

Получается линейная зависимость  $1/a$  от  $1/c$ . график этой зависимости пересекается с осью ординат – в точке  $1/a_\infty$ , а с осью абсцисс – в точке  $1/c = -\kappa$ . Таким образом, необходимо по экспериментальным точкам построить график зависимости  $1/a$  от  $1/c$  и найти точки его пересечения с осями координат.

### 3. Уравнение Шишковского

Приравняем выражения для ленгмюровской и гиббсовской адсорбций, что вполне справедливо для разбавленных растворов:

$$a_\infty \frac{\kappa c}{1 + \kappa c} = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}.$$

Разделим переменные и проинтегрируем:

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = -a_\infty \frac{RT\kappa}{1 + \kappa c} dc = -a_\infty \frac{RTd(1 + \kappa c)}{1 + \kappa c} = -a_\infty \int_0^c \frac{RTd(1 + \kappa c)}{1 + \kappa c},$$

$\sigma = \sigma_0 - a_\infty \cdot RT \ln(1 + \kappa c)$  – это уравнение является теоретическим аналогом эмпирического уравнения Шишковского, которое было им получено

при исследовании зависимости поверхностного натяжения водных растворов одноосновных карбоновых кислот от их концентрации:

$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot \ln(1 + \nu c),$$

где  $a_\infty RT = a$  – константа, одинаковая для всех членов одного гомологического ряда и мало изменяющаяся для различных рядов с неразветвленными цепями,  $\nu$  – константа адсорбционного равновесия, индивидуальная для каждого ПАВ.

Согласно уравнению Шишковского, с ростом  $c_{\text{ПАВ}}$   $\sigma$  убывает по логарифмическому закону. При умеренных концентрациях это справедливо. Но для больших концентраций получаем неверный результат: при  $c \rightarrow \infty$   $\sigma$  стремится к отрицательным значениям, чего, конечно, не может быть. В этом – недостаток данного уравнения. Однако если перейти к поверхностной активности, указанный недостаток становится не столь заметным:

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} = a_\infty RT \frac{\kappa}{\kappa c + 1} \xrightarrow{c \rightarrow 0} a_\infty RT \kappa, \text{ т.е. } g = ab$$

и

$$g = -\frac{d\sigma}{dc} = a_\infty RT \frac{\kappa}{\kappa c + 1} \xrightarrow{c \rightarrow \infty} 0.$$

#### 4. Уравнение Фрумкина

$$\sigma = \sigma_0 + RT a_\infty \ln\left(1 - \frac{a}{a_\infty}\right) - \text{уравнение Фрумкина.}$$

Оно связывает поверхностное натяжение со степенью заполненности поверхности  $\frac{a}{a_\infty}$ .



Получите уравнение Фрумкина, решая совместно уравнения Шишковского и Ленгмюра.

#### Литература

- 1. С. 117–125;
- 2. С. 79–96 (72–87);
- 3. С. 39–56 (32–44);
- 4. С. 72–111 (43–53).

## ЛЕКЦИЯ

### 11

# АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ НА ОДНОРОДНОЙ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРЕДЫДУЩЕЙ ЛЕКЦИИ

- ✚ Адсорбция – самопроизвольное перераспределение компонентов между поверхностным слоем и объемной фазой.
- ✚ Характеристиками адсорбции служат гиббсовская адсорбция  $\Gamma_i$  и полная адсорбция  $a_i$ .
- ✚ Процесс адсорбции описывается уравнениями:
  - Гиббса 
$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc};$$
  - Ленгмюра 
$$a = a_\infty \frac{kc}{1+kc};$$
  - Шишковского  $\sigma = \sigma_0 - a \cdot \ln(1+bc), a = a_\infty RT, b = k;$
  - Фрумкина 
$$\sigma = \sigma_0 + a_\infty RT \ln\left(1 - \frac{a}{a_\infty}\right).$$
- ✚ Те вещества, которые снижают  $\sigma$  называются поверхностно-активными (ПАВ), а те, которые повышают – поверхностно-инактивными (ПИВ).
- ✚ ПАВ по химической природе делятся на анионоактивные, катионоактивные, неионогенные, амфотерные.

С точки зрения термодинамики адсорбция – процесс самопроизвольного выравнивания химических потенциалов компонента в объеме фазы и на межфазной поверхности.

Для твердых адсорбентов адсорбцию удобно рассматривать как взаимодействие адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента. В зависимости от типа взаимодействий различают *физическую* и *химическую* адсорбцию (хемосорбцию).

*Сравнительная характеристика физической адсорбции и хемосорбции:*

Признак отличия	Физическая адсорбция	Хемосорбция
Природа действующих сил	Ван-дер-ваальсовы	Химические
Тепловой эффект, кДж/моль	4–40	> 40
Обратимость	Обратима	Необратима
Способность молекул адсорбата к перемещению	Локализованная, нелокализованная	Локализованная

Пример химической адсорбции – образование оксидной пленки на поверхности твердых тел.

## Основные теории, описывающие адсорбцию газов и паров на твердой поверхности

### 1. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Ее основные положения:

- адсорбция локализована;
- адсорбционные центры энергетически эквивалентны;
- адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом, и каждый активный центр может взаимодействовать только с одной молекулой адсорбата;
- поверхность адсорбента ограничена, и по мере увеличения концентрации адсорбата происходит адсорбционное насыщение поверхности;
- адсорбированные молекулы только определенное время удерживаются на поверхности адсорбента, они могут покинуть поверхность и их место займут другие;
- адсорбция носит квазихимический характер. Квазихимические силы (*квази* – «как бы», «почти») – это силы, имеющие когезионную природу, которые реализуются, например, в процессах испарения, конденсации, т. е. силы межмолекулярного взаимодействия.

Примем, что при адсорбции происходит реакция между распределяемым компонентом  $B$  и адсорбционными центрами поверхности  $\bar{A}$ :



*Введем следующие параметры:*

- $\theta_a$  – доля поверхности, покрытая адсорбированными молекулами;
- $\nu$  – число молекул на  $1 \text{ м}^2$  адсорбционного слоя при максимально плотной упаковке;
- $1 - \theta_a$  – доля свободной (незанятой) поверхности;
- $\kappa_a$  – константа скорости адсорбции;  $\kappa_{\text{дес}}$  – константа скорости десорбции.

Скорость адсорбции пропорциональна числу ударов молекул адсорбата о незанятую поверхность адсорбента:

$$v_a = \kappa_a (1 - \theta_a) p, \quad \text{где } p \text{ – давление.}$$

Скорость процесса десорбции  $v_{\text{дес}}$  пропорциональна числу молекул, приходящихся на единицу площади поверхности в адсорбционном слое:

$$v_{\text{дес}} = \kappa_{\text{дес}} \theta_a v.$$

В состоянии равновесия  $v_{\text{дес}} = v_a$ , тогда  $\kappa_a (1 - \theta_a) p = \kappa_{\text{дес}} \theta_a v$ .

Выразим  $\theta_a$ :

$$\theta_a = \frac{\kappa_a p}{\kappa_{\text{дес}} v + \kappa_a p} = \left[ \begin{array}{l} \text{разделим числитель} \\ \text{и знаменатель на } \kappa_a v \end{array} \right] = \frac{\frac{\kappa_a}{\kappa_{\text{дес}}} p}{1 + \frac{\kappa_a}{\kappa_{\text{дес}}} p}.$$

Примем  $\frac{\kappa_a}{\kappa_{\text{дес}}} = \kappa$ . Тогда  $\theta_a = \frac{\kappa p}{1 + \kappa p}$ .

Выразим величину адсорбции  $a$ :

$$a = \frac{\theta_a v}{N_A}.$$

Тогда  $a = \frac{v}{N_A} \cdot \frac{\kappa p}{1 + \kappa p} = a_{\infty} \frac{\kappa p}{1 + \kappa p}$  — *уравнение Ленгмюра*.

Оно было получено для газов, но работает и для растворов.

Уравнение Ленгмюра было выведено для эквипотенциальной поверхности, но в реальности активные центры распределяются по энергии экспоненциально или линейно.

Образование мономолекулярных слоев достигается при хемосорбции и физической адсорбции при  $T > T_{\text{кр}}$  и при небольшом давлении газа, т. е. когда не происходит конденсации газа на поверхности адсорбента. При адсорбции в условиях  $T < T_{\text{кр}}$  имеет место конденсация, и мономолекулярный слой не компенсирует поверхностную энергию  $\rightarrow$  образуется несколько адсорбционных слоев (*полимолекулярная адсорбция*).

Полимолекулярная адсорбция реализуется в двух случаях:

1

**Адсорбционные силы действуют на расстоянии, значительно большем, чем размер молекул адсорбата**

2

**На поверхности адсорбента есть активные центры, но каждая адсорбированная молекула может стать новым активным центром**

Для первого случая была предложена *потенциальная теория адсорбции Поляни*, которая дает термодинамическое описание процесса адсорбции.

## 2. Теория Поляни

*Основные постулаты:*

➤ все адсорбированное вещество находится в конденсированном состоянии;

➤ адсорбат у поверхности адсорбента образует адсорбционный объем  $V$ .

$$V = a \cdot V_m,$$

где  $V_m$  – молярный объем адсорбата в конденсированном состоянии.

У поверхности действует поле адсорбционных сил, интенсивность которых уменьшается с расстоянием. Для характеристики интенсивности поля введен адсорбционный потенциал  $\varepsilon$ .

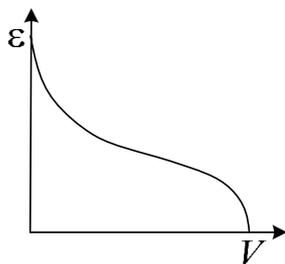
*Физический смысл  $\varepsilon$  – это изотермическая работа по переносу 1 моль пара адсорбата из достаточно удаленного от поверхности объема в адсорбционный объем или это изотермическая работа по сжатию адсорбата от давления  $p$  до давления насыщения  $p_s$ :*

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p},$$

где  $p_s$  – давление насыщенного пара адсорбата в отсутствие адсорбента;

$p$  – равновесное давление, т. е. давление пара адсорбата в присутствии адсорбента.

Каждой точке изотермы адсорбции соответствуют определенные значения  $a$  и  $p/p_s$ , которые позволяют получить значения  $V$  и  $\varepsilon$ , т. е. найти зависимость адсорбционного потенциала от объема адсорбата на адсорбенте и построить *потенциальную кривую адсорбции*.



$\varepsilon = f(V)$  – потенциальная характеристическая кривая данного адсорбента

$\left( \frac{d\varepsilon}{dT} \right)_V = 0$ , т. е. адсорбционный потенциал от температуры не зависит.

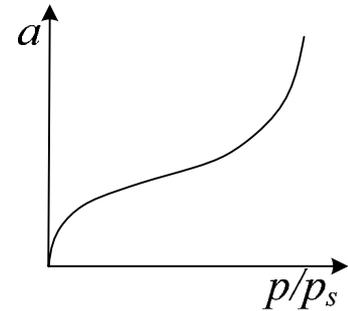
Для данного адсорбента и адсорбата, зная изотерму адсорбции при данной температуре  $T_1$ , можно рассчитать величины  $a$  и  $p$  и построить изотерму для другой температуры  $T_2$ :  $V = V_{m_1} a_1 = V_{m_2} a_2$ .

Рассчитаем  $a_2$  и  $p_2$  для другой температуры:

$$a_2 = \frac{V_{m_1} a_1}{V_{m_2}};$$

$$RT_1 \ln p_{s_1}/p_1 = RT_2 \ln p_{s_2}/p_2;$$

$$p_2 = p_{s_2} \left( \frac{p_1}{p_{s_1}} \right)^{T_1/T_2}.$$



Важная особенность потенциальных кривых была обнаружена Дубининым. Она заключается в том, что характеристические кривые для одного и того же адсорбента и разных адсорбатов при всех значениях объемов адсорбата в поверхностном слое находятся в постоянном отношении  $\beta$ :

$$\beta = \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)_V,$$

где  $\beta$  – коэффициент аффинности,  $\varepsilon$  – адсорбционный потенциал для одного адсорбата,  $\varepsilon_0$  – для другого.

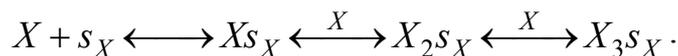
Для данного адсорбента, имея  $\beta$  и зная изотерму адсорбции, можно построить изотерму любого другого адсорбата на данном адсорбенте.

👉 Эта теория не дает уравнения изотермы адсорбции, только термодинамическое описание.

Для описания второго случая полимолекулярной адсорбции используют теорию БЭТ (теория Брунауэра, Эммета и Теллера).

### 3. Теория БЭТ

Согласно этой теории каждый адсорбционный центр  $s_x$  связывает несколько молекул адсорбента  $X$ , образуя цепочки:

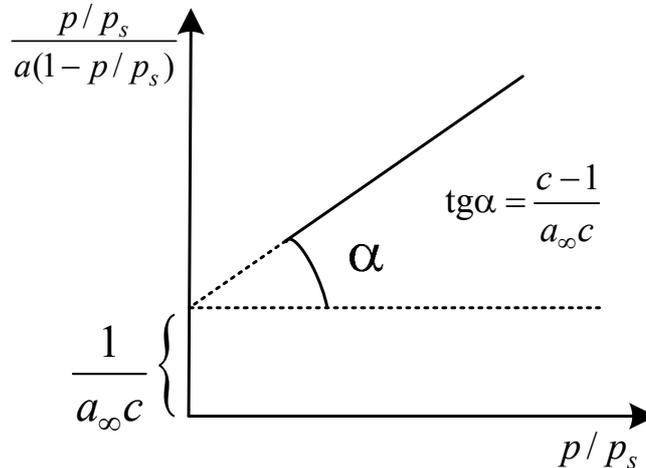


Уравнение, описывающее адсорбцию, выглядит следующим образом:

$$\frac{p/p_s}{a(1 - p/p_s)} = \frac{1}{a_\infty c} + \frac{c-1}{a_\infty c} \cdot (p/p_s),$$

где  $c = \frac{K_p}{K_L}$ ;  $K_p$  – константа адсорбции;  $K_L$  – константа конденсации.

Для нахождения констант этого уравнения на основании экспериментальных данных строят график:



☞ Это уравнение работает только в интервале  $0,05 < p/p_s < 0,3$ , в котором предполагается отсутствие взаимодействия между цепочками адсорбированных молекул.

При  $p/p_s > 0,3$  – большая степень заполнения, возникают боковые взаимодействия между молекулами.

При  $p/p_s < 0,05$  – малая степень заполнения, на величину адсорбции сильно влияют энергетические неоднородности поверхности.

☝ теория имеет практическое значение, так как можно определить удельную поверхность адсорбента:

$$S_{уд} = a_{\infty} s_0 N_A,$$

где  $s_0$  – площадь, занимаемая молекулой адсорбата.

Величина  $a_{\infty}$  зависит от энергетической равноценности поверхности и наличия пор.

Для характеристики пористого адсорбента используется понятие «пористость»  $\Pi$ :

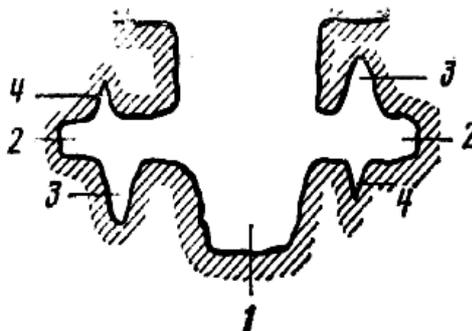
$$\Pi = \frac{V_{пор}}{V_{адсорбента}}.$$

Классификация адсорбентов по размерам пор:

Размер пор, нм	> 100–200	1,5–100	0,5–1,5
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	0,5–2	10–500	500–1000
	Макропористые адсорбенты	Мезопористые адсорбенты	Микропористые адсорбенты

Пористость не только резко повышает удельную поверхность, но и влияет на механизм адсорбции. Схематическое изображение структуры пористого адсорбента:

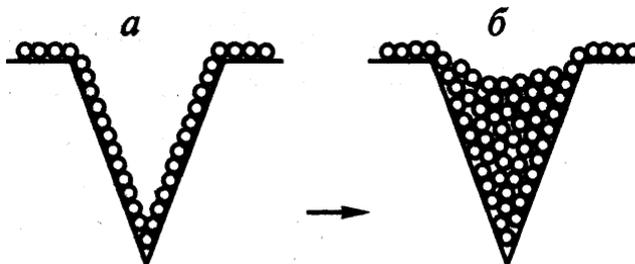
- 1 – макропоры;
- 2 – мезопоры;
- 3 – капиллярные мезопоры;
- 4 – микропоры.



? Вы поняли, почему часть мезопор назвали капиллярными?

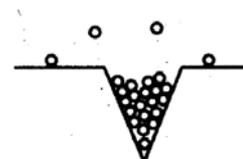
Макропоры и мезопоры (размером до 2 нм) не изменяют характер и механизм адсорбции. Для них, как и для непористых адсорбентов, наблюдается мономолекулярная или полимолекулярная адсорбция, физическая адсорбция и хемосорбция.

В мезопорах, размер которых составляет менее 2 нм, имеет место капиллярная конденсация. Сначала (рисунок а) в этих порах, которые называются капиллярными, может образовываться монослой или полислой адсорбата.



Затем происходит конденсация паров (рисунок б) при давлении  $p$  меньшем, чем давление насыщенного пара  $p_s$  над плоской поверхностью, т. е.  $p < p_s$ . В результате конденсации образуется жидкость, которая затем заполняет поры капиллярных размеров. Если стенки пор смачиваются жидкостью, то мениск будет вогнутым, как он показан на рисунке б.

В микропорах происходит объемное заполнение. Молекулы, подобно камням в узком ущелье, падают в эти поры и под действием адсорбционных сил задерживаются там.

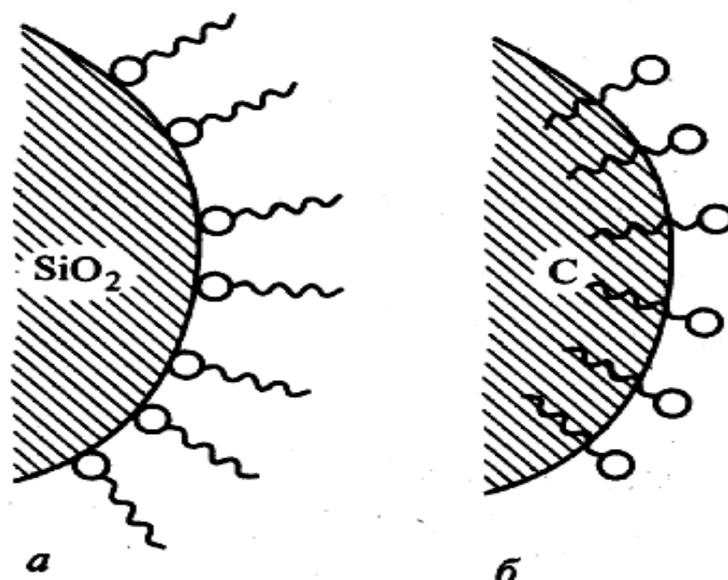


## АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – РАСТВОР

В зависимости от вида адсорбируемых частиц различают *молекулярную* и *ионную* адсорбции.

Вот несколько закономерностей, сформулированных Ребиндером:

❶ В системе полярный адсорбент – неполярный растворитель амфифильные молекулы ориентируются полярной головкой к поверхности адсорбента, а неполярным хвостом – к растворителю. В системе неполярный адсорбент–полярный растворитель ориентация, очевидно, обратная.



*Адсорбция бензойной кислоты: а – на кремнеземе; б – на угле*

❷ На полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные адсорбаты из малополярных растворителей, на неполярных же адсорбентах – неполярные вещества из полярных растворителей.

❸ Чем лучше в данном растворителе растворяется адсорбат, тем он хуже адсорбируется, и наоборот: чем хуже он растворяется – тем лучше адсорбируется.

❹ Если происходит адсорбция из разбавленных растворов, то в гомологических рядах она увеличивается с ростом молекулярной массы адсорбата.

❺ Правило Дюкло – Траубе соблюдается только до определенной длины молекулы, а далее адсорбция может уменьшаться.



**Правило Дюкло – Траубе:** в гомологическом ряду нормальных алифатических кислот поверхностная активность по отношению к воде резко возрастает, в среднем, в 3–3,5 раза на каждую группу  $-\text{CH}_2$ .

⑥ Как правило, с увеличением температуры адсорбция уменьшается за исключением того случая, когда вещество плохо растворяется (с увеличением температуры увеличится растворимость а следовательно, и адсорбция).

⑦ Процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей и тем интенсивнее, чем больше разность полярностей – *правило уравнивания полярностей Ребиндера*.

Полярность адсорбата должна быть промежуточной между полярностью среды и адсорбента:

$$\varepsilon_A < \varepsilon_C < \varepsilon_B,$$

где  $\varepsilon_A$ ,  $\varepsilon_C$ ,  $\varepsilon_B$  – соответственно диэлектрическая проницаемость адсорбента, адсорбата, растворителя.

### *Литература*

1. С. 81–99;
2. С. 150–183 (136–157);
3. С. 129–188 (108–158);
4. С. 121–132 (87–94).

### СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ, ОБРАЗОВАННЫХ МАЛОРАСТВОРИМЫМИ И НЕРАСТВОРИМЫМИ ПАВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ – ГАЗ

*ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРЕДЫДУЩЕЙ ЛЕКЦИИ:*

- ✚ С точки зрения термодинамики адсорбция – самопроизвольное выравнивание химических потенциалов компонента в объеме фазы и в поверхностном слое.
- ✚ В зависимости от типа взаимодействий адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента различают физическую и химическую адсорбцию (хемосорбцию).
- ✚ Основные теории, описывающие адсорбцию газов и паров на поверхности:
  - теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра;
  - теория полимолекулярной адсорбции Поляни;
  - теория полимолекулярной адсорбции БЭТ.
- ✚ Адсорбенты по размерам пор делятся на макропористые, мезопористые, микропористые.
- ✚ В мезопорах размером менее 2 нм, имеет место капиллярная конденсация, а в микропорах адсорбция идет по принципу объемного заполнения.
- ✚ Адсорбция на границе твердое тело – раствор в зависимости от вида адсорбируемых частиц может быть молекулярной и ионной.



Еще в глубокой древности моряки укрощали гнев бога Посейдона, выливая в бушующие волны рыбий или тюлений жир. После этого волны сразу стихали.

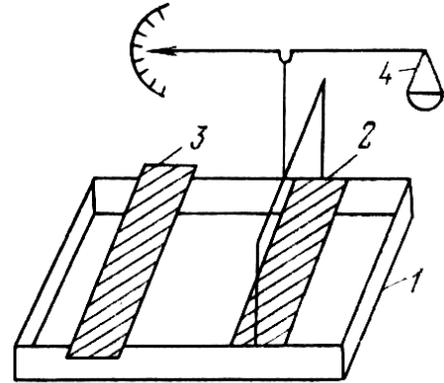
Первую количественную характеристику этому явлению дал Б. Франклин. Он определил, что одной чайной ложки прованского (оливкового) масла ( $4 \text{ см}^3$ ) достаточно, чтобы успокоить волнение на поверхности пруда площадью 0,22 Га. Толщина образующегося при этом слоя составляет 2,5 нм.

Исследования Релея и Поккельс в конце XIX века показали, что когда нерастворимое ПАВ наносят на поверхность воды, оно растекается по ней и образует поверхностный слой толщиной в одну молекулу, называемый *монослоем*. Гашение волн соответствует достижению минималь-

ного значения поверхностного натяжения. Монослой может образоваться и в результате адсорбции молекул ПАВ из раствора.

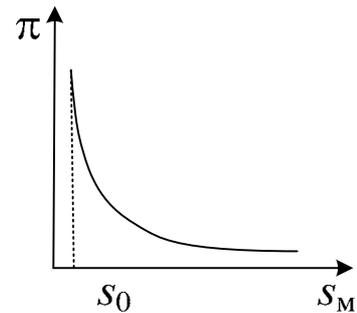
Позднее Лэнгмюр и Адам для исследования поверхностных монослоев сконструировали весы, которые используют до настоящего времени в различных вариантах.

Принцип действия данного устройства заключается в следующем. В кювету 1 наливают до краев жидкость и на ее поверхность между неподвижной 2 и подвижной 3 планками наносят вещество, образующее монослой. В процессе теплового движения молекулы вещества ударяются о планку и создают давление, которое можно уравновесить и измерить с помощью разновесов в чашечке 4:



$$\pi = \frac{f}{l}, \text{ где } l - \text{ ширина барьера.}$$

Передвигая планку 3, можно изменять площадь  $s_m$ , приходящуюся на молекулу ПАВ в монослое, и тем самым изменять двухмерное давление пленки. Типичное значение  $\pi$  – 10 мН/м. По результатам эксперимента строится изотерма поверхностного давления, которая позволяет определить размеры молекул ПАВ:



1)  $S_m = \frac{1}{\Gamma}$  – площадь, занимаемая одним моль ПАВ при данной степени заполнения поверхности;

2)  $S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty}$  – площадь, занимаемая 1 моль ПАВ при предельном заполнении поверхности;

3)  $s_m = \frac{1}{\Gamma N_A}$  – площадь, занимаемая 1 молекулой ПАВ при данной степени заполнения поверхности;

4)  $s_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}$  – площадь, занимаемая 1 молекулой ПАВ при предельной степени заполнения.

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

Если концентрация растворимого ПАВ небольшая, можно записать **уравнение Шишковского**:

$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot \ln(1 + v \cdot c).$$

Разложим его в ряд и ограничимся одним членом ряда:

$$\sigma_0 - \sigma = a \cdot v \cdot c,$$

где  $a = a_\infty RT$ ,  $v = k$ .

$$\sigma_0 - \sigma = a \cdot v \cdot c = a - RTkc = Kc,$$

где  $K = a_\infty RTk$ .

Продифференцируем полученное выражение:

$$-d\sigma = Kdc \Rightarrow -\frac{d\sigma}{dc} = K. \quad (*)$$

Запишем уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \left( \frac{d\sigma}{dc} \right), \quad \text{из которого} \quad -\frac{d\sigma}{dc} = \frac{\Gamma RT}{c}. \quad (**)$$

Сравнивая (\*) и (\*\*), получим:

$$K = \frac{\Gamma RT}{c}.$$

$$\Gamma RT = Kc, \quad \sigma_0 - \sigma = Kc$$

$$\sigma_0 - \sigma = \Gamma RT.$$

Выражение  $\sigma_0 - \sigma$  формально обозначим как  $\pi$  и будем понимать как давление в поверхностном слое (*двухмерное или поверхностное давление*). Тогда  $\pi = \Gamma RT$  – *аналог уравнения Вант-Гоффа для осмотического давления идеальных растворов:  $\pi = cRT$* .

Зная, что  $\Gamma = \frac{1}{S_M}$ , где  $S_M$  – площадь, занимаемая одним моль при

данной степени заполнения монослоя, получим:  $\pi = \frac{1}{S_M} RT$ , т. е.

$\pi S_M = RT$  – **уравнение состояния поверхностного слоя в разбавленном растворе** (аналог уравнения состояния идеального газа:  $pV = RT$ ). Это уравнение для идеального состояния. А для реальных ус-

ловий Фольмер предложил поправку на собственный объем молекулы и площадь, занимаемую ею:

$$\pi(S_M - S_0) \cdot N_A = RT \quad \text{или} \quad \pi(S_M - S_0) = k_B T \quad (k_B = R/N_A) \quad \blacksquare$$

$$\pi S_M = k_B T + \pi S_0. \quad (***)$$

Получается, что один и тот же закон описывает три субстанции:

- поверхностный слой:  $\pi S_M = RT$
- идеальный газ:  $pV = RT$
- идеальный раствор:  $\pi = cRT$ .

Это позволяет моделировать поверхностный слой, представляя его:

↓

как *идеальный газ*  
(в этом случае  $\pi$  – аналог  
трехмерного давления)

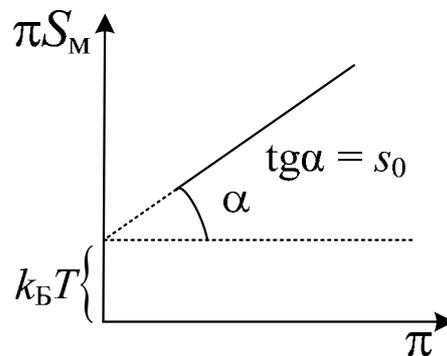
или

↓

как *идеальный раствор*  
(в этом случае  $\pi$  – аналог  
осмотического давления)

☞ Так как растворимость не входит в уравнение в явном виде, оно справедливо и для поверхностных слоев нерастворимых ПАВ. Эти слои называют поверхностными пленками.

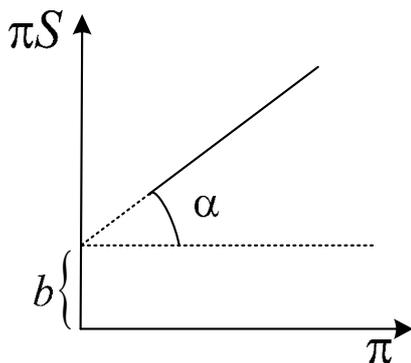
Часто изотерму поверхностного давления строят в координатах  $\pi S_M - \pi$ :



Если неизвестна молекулярная масса ПАВ, то надо преобразовать полученное выражение (\*\*\*) , помножив каждый член которого на  $\frac{m}{M} \cdot N_A$ .

$$\text{Получим: } \pi S_M \cdot \frac{m}{M} \cdot N_A - \pi S_0 \frac{m}{M} \cdot N_A = k_B T \cdot \frac{m}{M} \cdot N_A ,$$

где  $s_M \cdot \frac{m}{M} \cdot N_A = S$  – макроплощадь, занятая пленкой.



Далее  $k_B T \cdot \frac{m}{M} \cdot N_A$  обозначим как  $v$  и построим график в координатах  $\pi S - \pi$ :

$$\operatorname{tg} \alpha = s_0 \frac{m}{M} \cdot N_A$$

Так находят молекулярную массу белков.



Описанным методом можно изучать влияние  $pH$  на изменение конформации белковых молекул, т. к. белки изменяют конформацию в зависимости от  $pH$ , а с изменением конформации изменяется  $s_0$ .

*Чтобы образовалась поверхностная пленка:*

↪ Вещество должно хорошо растекаться по поверхности воды

$$f_p = (W_a - W_k) > 0,$$

где  $f_p$  – коэффициент растекания.

↪ Вещество должно содержать достаточно полярную группу.

Поверхностные пленки образуют вещества липидного происхождения, стерины, белки, липиды, синтетические полимеры (поливинилацетат и др.).

Какие последствия имеет образование монослоя ПАВ на границе раздела вода – воздух?

- изменяется поверхностное натяжение;
- изменяется поверхностная вязкость;
- изменяется потенциал поверхности;
- изменяются оптические свойства поверхностного слоя.

*Таким образом, поверхностные слои, как и объемные конденсированные фазы, обладают определенными механическими, электрическими и оптическими свойствами.*

**Адамсон предложил различать 4 вида пленок:**

**❶ G-пленки (*gaseous*)**

Они характеризуются очень малым количеством молекул на большой площади и, следовательно, слабым взаимодействием между молекулами, которые движутся независимо (подобно молекулам в газе). Образование пленок этого типа характерно для веществ, у которых углеводородная часть содержит 12–22 атомов углерода. Они существуют при низких давлениях и высоких температурах. Такие пленки аналогичны поверхностным слоям, которые образуют растворимые ПАВ при очень низкой их концентрации.

**❷ LE-пленки (*Liquid-expanded* – жидко-растянутые) или  $L_2$ -пленки**

Они занимают промежуточное положение между газообразными и истинно жидкими пленками. Для них  $s_m \gg s_0$ . У таких пленок существуют области конденсированного состояния, хотя толщина их меньше длины углеводородной (УВ) части молекулы ПАВ. Это возможно при таком расположении молекул, когда между углеводородными частями реализуется притяжение, а между полярными группами – умеренное отталкивание. Такие пленки образуют жирные кислоты с небольшой длиной УВ цепи и вещества с разветвленными цепями.

**❸ LC-пленки (*Liquid-condensed* – жидкие) или  $L_1$ -пленки**

Они характеризуются малой сжимаемостью, наличием конденсированного состояния – участков «частокола» Ленгмюра и образуются из LE-пленок при повышении давления. Их толщина равна длине углеводородной цепи молекулы ПАВ.

☞ **❷** и **❸** соответствуют жидкому состоянию, но LE – изотропное состояние, а LC – анизотропное.

**❹ S-пленки (*solid* – твердые)**

Их сжимаемость еще ниже, чем у LC и почти вся поверхность заполнена молекулами ПАВ в виде частокола Ленгмюра.

☞ **❸** и **❹** различаются по реологическим свойствам. Для выявления этого различия проводится следующий тест: поверхностная пленка посыпается тальком и под углом подается струя воздуха. В случае  $L_1$ -пленки начинается течение поверхностного слоя, в случае же S-пленки – наблюдается «наползание» фрагментов слоя друг на друга подобно движению льдин во время ледохода.

**?** *А что вы слышали о пленках Ленгмюра – Блоджетт? Каковы основные направления исследования поверхностных пленок? Имеют ли они практическое использование?*

# ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

## Образование двойного электрического слоя (ДЭС)

ДЭС – важнейший фактор, обеспечивающий агрегативную устойчивость дисперсных систем. В коллоидных системах он возникает в результате адсорбции ионов на поверхности частиц дисперсной фазы или диссоциации расположенных на поверхности функциональных групп и представляет собой систему пространственно разделенных зарядов противоположного знака на межфазной поверхности. В простейшем варианте его можно рассматривать как своеобразный конденсатор, обкладки которого состоят из противоположных по знаку зарядов, т. е. ДЭС – слой ионов одного знака + слой ионов второго знака (по теории Гельмгольца – Перрена).

Дальнейшее развитие представлений о строении ДЭС шло по пути уточнения строения того слоя зарядов, который расположен в жидкой фазе. Так, Гуи и Чепмен предложили диффузное распределение в нем зарядов, которое обусловлено тепловым движением и подчиняется закону Больцмана.

Впоследствии Штерн предложил, что этот слой имеет более сложное строение. По его мнению, часть ионов удерживается у поверхности ядра за счет электростатических и адсорбционных сил – это адсорбционный слой, а остальные ионы образуют диффузный слой. Ионы этого слоя не перемещаются в электрическом поле вместе с частицей, поскольку связаны с ядром только электростатическими силами.



Надеюсь, вы знаете теории строения ДЭС, более подробно и хорошо осведомлены о достоинствах и недостатках каждой из них.

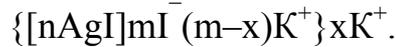
Различают адсорбцию ионов

↗ избирательную

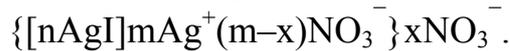
↘ обменную.

Избирательная адсорбция регулируется **правилом Фаянса – Панета**: *На поверхности твердого тела, в том числе частицах дисперсной фазы, преимущественно адсорбируются те ионы, которые а) способны достраивать кристаллическую решетку твердого тела и образовывать с ионами, входящими в ее состав, нерастворимые соединения; б) присутствуют в растворе в избытке. Кроме того, могут адсорбироваться и изоморфные (близкие по структуре и размерам) с данной кристаллической структурой ионы.*

Поясним правило Панета – Фаянса следующими примерами. Заряд ядра мицеллы золя иодида серебра, получаемого по реакции  $\text{AgNO}_3$  с  $\text{KI}$  при избытке последнего, отрицательный, так как кристаллическую решетку могут достраивать ионы  $\text{I}^-$ :



При избытке  $\text{AgNO}_3$  ядро приобретает положительный заряд, поскольку из всех ионов, остающихся в растворе, кристаллическую решетку могут достраивать только ионы  $\text{Ag}^+$ :



В приведенных примерах кристаллическую решетку могут достраивать ионы, входящие в ее состав. Кроме них способностью достраивать кристаллическую решетку обладают ионы, изоморфные с ионами, входящими в состав кристалла. Например, изоморфными ионам  $\text{I}^-$  являются ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ .

Способность к адсорбции зависит от заряда и размера иона: чем больше размер иона, тем меньше плотность заряда и меньше размеры гидратной оболочки, следовательно, тем легче адсорбируется ион. ДЭС образуется не только на поверхности частиц золь, но и эмульсий.

**Параметры, характеризующие электрические свойства  
частиц дисперсных систем**



*Заряд поверхности      Подвижность      Электрический потенциал*

*Подвижность  $U$*  – это скорость движения заряда в поле с единичной напряженностью:

$$U = \frac{v}{E},$$

где  $E$  – напряженность – это сила, действующая на единичный положительный заряд.

$$[U] = [\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{с}].$$

*Электрический потенциал  $\psi$*  создается полем точечного заряда:

$$\psi = \frac{\kappa Q}{\epsilon r},$$

где  $\kappa$  – коэффициент пропорциональности в законе Кулона;  $Q$  – заряд;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды;  $r$  – расстояние до точечного заряда.

А если частица, создающая поле, является не бесконечно малой точкой, а равномерно заряженной сферой? Чему тогда равен потенциал поля? В этом случае, как известно из физики, внутри сферы все точки имеют один и тот же потенциал, равный потенциалу на поверхности сферы.

Вне сферы создаваемый ею потенциал убывает с ростом расстояния от центра сферы. Следовательно, для сферы формула  $\psi = \frac{\kappa Q}{\epsilon r}$  приобретает такой вид:

$$\psi = \frac{\kappa Q}{\epsilon r_0} \text{ при } r \leq r_0 \text{ и } \psi = \frac{\kappa Q}{\epsilon r} \text{ при } r \geq r_0.$$

В выражении  $\psi = \frac{\kappa Q}{\epsilon r_0}$  фигурирует постоянная величина  $r_0$  – радиус сферы, и именно этим радиусом (а также зарядом  $Q$ ) определяется потенциал во всех точках внутри сферы.

### *Литература*

- 📖 1. С. 128–136, 169–191;
- 📖 2. С. 96–120 (89–105);
- 📖 3. С. 188–195 (158–164);
- 📖 4. С. 96–111, 139–154 (53–73).

## СОВРЕМЕННАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ МИЦЕЛЛЫ

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРЕДЫДУЩЕЙ ЛЕКЦИИ:

- ✚ Монослой, образованный нерастворимым в жидкой фазе веществом, называется слоем Ленгмюра, а растворимым – слоем Гиббса.
- ✚ Уравнение состояния поверхностного слоя в разбавленном растворе:
 
$$\pi S_M = RT .$$
- ✚ Поверхностный слой можно моделировать как идеальный газ и как идеальный раствор, при этом поверхностное давление можно рассматривать либо как аналог трехмерного давления, либо осмотического давления.
- ✚ Поверхностные слои нерастворимых ПАВ называют поверхностными пленками.
- ✚ Различают 4 вида поверхностных пленок:  $G$ ,  $LE$ ,  $LC$ ,  $S$ -пленки.
- ✚ В коллоидных системах на поверхности частиц ДФ в результате адсорбции ионов образуется ДЭС.
- ✚ ДЭС – важнейший фактор, обеспечивающий агрегативную устойчивость дисперсных систем.
- ✚ Различают адсорбцию обменную и избирательную.
- ✚ Избирательная адсорбция регулируется правилом Фаянса – Панета.

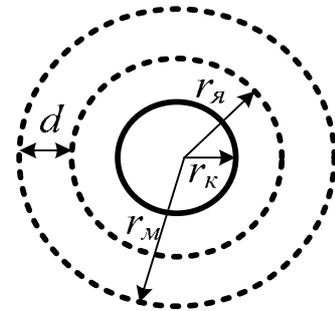
Именно избирательная адсорбция имеет место при образовании золь методом химической конденсации и определяет строение структурных единиц дисперсной фазы золь – мицелл. Рассмотрим современную модель строения мицеллы.

Учтем тот факт, что на сегодняшний день ученые пока не придумали ничего лучшего, чем теория Штерна, и будем считать, что противоположноны располагаются в два слоя – плотный (адсорбционный) и диффузный, и что поверхностью скольжения частицы в растворе является граница между этими слоями. В связи с этим будем рассматривать не две, а три заряженные сферы:

1-я – поверхность ядра с параметрами  $Q$  и  $r_{я}$ .

2-я – поверхность коллоидной частицы с радиусом  $r_k$  и зарядом  $(-Q+x)$ , где  $x$  – общий заряд тех противоположноны, которые остаются в диффузном слое). Заметим, не надо путать заряд этой второй сферы с общим зарядом коллоидной частицы ( $x$ ).

3-я – это условная поверхность мицеллы радиу-



сом  $r_m$ , к которой «можно привязать» заряд диффузной части противоионов ( $-x$ ). Эффективный радиус этой поверхности  $d = r_m - r_k$ . В соответствии с теорией Дебая – Хюккеля  $d \approx \sqrt{\frac{T}{I}}$ , следовательно, эффективная толщина диффузного слоя противоионов, а значит и эффективный радиус мицеллы зависит от ионной силы раствора ( $I$ ) и от температуры ( $T$ ): размеры  $d$  и  $r_m = r_k + d$  увеличиваются при нагревании и снижении ионной силы.

Для каждой точки электрического поля потенциал есть сумма потенциалов, создаваемых каждой поверхностью.

Стандартный потенциал на поверхности ядра (*фи-потенциал*):

$$\psi_{\text{я}}^0 = \frac{\kappa}{\varepsilon} \left( \frac{Q}{r_{\text{я}}} - \frac{Q-x}{r_{\text{к}}} - \frac{x}{r_{\text{м}}} \right) \equiv \varphi \quad (*)$$

Стандартный потенциал на поверхности коллоидной частицы (*дзета-потенциал*):

$$\psi_{\text{к}}^0 = \frac{\kappa}{\varepsilon} \left( \frac{Q}{r_{\text{к}}} - \frac{Q-x}{r_{\text{к}}} - \frac{x}{r_{\text{м}}} \right) \equiv \zeta$$

Вполне очевидно, что  $\zeta < \varphi$ .

Мицелла в целом нейтральна:  $\psi_{\text{м}}^0 = \frac{\kappa}{\varepsilon} \left( \frac{Q}{r_{\text{м}}} - \frac{Q-x}{r_{\text{м}}} - \frac{x}{r_{\text{м}}} \right) \equiv 0$ .

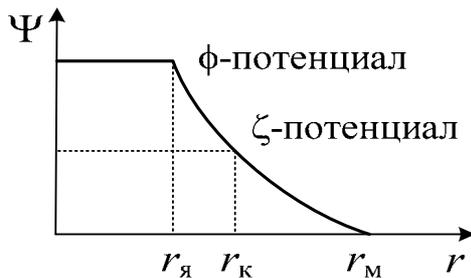


График зависимости  $\psi(r)$  показывает снижение потенциала от  $\varphi$ -потенциала ядра (внутри и на поверхности сферы) через  $\zeta$ -потенциал (на поверхности коллоидной частицы) и далее до нуля — к условной поверхности мицеллы. Заметим, иногда под  $\varphi$ -потенциалом понимают только потенциал, создаваемый

только потенциалопределяющими ионами, т. е. величину  $\psi_{\text{я}} = \frac{\kappa Q}{r_{\text{я}}}$ . Но в таком случае ее нельзя откладывать на графике зависимости  $\psi(r)$  как исходное значение потенциала. Исходной является величина  $\psi_{\text{я}}^0$  (которая существенно ниже  $\psi_{\text{я}}$ ). Ее следует называть  $\varphi_0$ -потенциалом.

Дзета-потенциал – важнейший фактор агрегативной устойчивости коллоидных систем. Преобразуем приведенное выше выражение для  $\zeta$ -потенциала:

$$\zeta = \frac{\kappa}{\varepsilon} \left( \frac{x}{r_k} - \frac{x}{r_m} \right) = \frac{\kappa x}{\varepsilon} \left( \frac{r_m - r_k}{r_k \cdot r_m} \right) = \left[ \frac{d = r_m - r_k}{r_m = d + r_k} \right] = \frac{\kappa x}{\varepsilon \cdot r_k} \cdot \frac{d}{(d + r_k)}$$

Если принять  $\frac{d}{d + r_k} = \alpha$ , то

$$\zeta = \alpha \cdot \frac{\kappa x}{\varepsilon \cdot r_k}, \quad d = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B}{8\pi N_A \kappa e}} \cdot \sqrt{\frac{T}{I}}, \quad x = Q - q_{пл}$$

( $q_{пл}$  – общий заряд противоионов в плотном слое).

Отсюда можно перечислить факторы, влияющие на  $\zeta$ -потенциал.

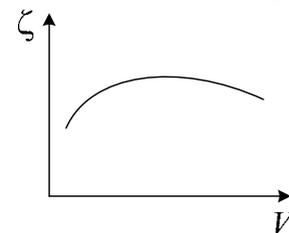
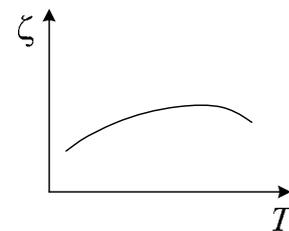
$\zeta$ -потенциал зависит от:

- ① общего заряда противоионов, которые остаются в диффузном слое;
- ② толщины диффузного слоя;
- ③ количества потенциалопределяющих ионов;
- ④ распределения противоионов.

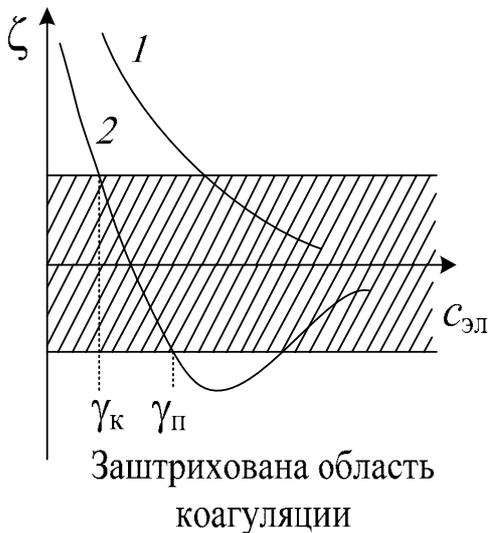
③ и ④ зависят от внешних условий – температуры и ионной силы.  $T$  и  $I$  влияют также на ②.

Факторы, влияющие на  $\zeta$ -потенциал:

- ✓ Изменение температуры. Повышение температуры приводит к расширению диффузного слоя  $d$  даже при прежнем содержании в нем противоионов и, следовательно,  $\zeta$ -потенциал увеличивается. Но если температура слишком велика, то происходит десорбция потенциалопределяющих ионов, и, следовательно,  $\zeta$ -потенциал уменьшается.
- ✓ Разбавление дисперсной системы. При разбавлении  $\zeta$ -потенциал увеличивается (т. к. снижается ионная сила раствора  $\rightarrow$  увеличивается толщина диффузного слоя противоионов и усиливается десорб-



ция противоионов с частицы), но при очень сильном разбавлении происходит десорбция потенциалопределяющих ионов, и  $\zeta$ -потенциал понижается.



✓ Добавление электролитов.

Пусть вносимые в систему электролиты являются *индифферентными* – не содержат таких ионов, которые были бы способны к специфической адсорбции на частицах по правилу Панета – Фаянса. Тогда повышение ионной силы оказывает двойное действие: уменьшение толщины диффузного слоя противоионов ( $d$ ), сдвиг противоионов между плотным и диффузным слоями в сторону плотного слоя (уменьшение  $x$  – заряда частиц). И то и другое приводит к

снижению  $\zeta$ -потенциала (кривая 1). Если это снижение достаточно сильное, дисперсные частицы начинают коагулировать.

Коагуляция – важный процесс и требует отдельного рассмотрения. Здесь же упомянем *правило Шульце – Гарди*:

- коагулирующим действием обладают ионы, заряженные противоположно заряду частицы;
- сила коагулирующего действия возрастает с увеличением заряда ионов;
- при одинаковом заряде ионов коагулирующее действие возрастает с увеличением радиуса иона.

? Как вы думаете, почему?

В случае многозарядных ионов возможен и такой эффект, как перезарядка частиц (кривая 2). Дело в том, что добавляемые ионы могут обмениваться с противоионами, замещая их и в диффузном, и в плотном слоях. При этом если многозарядный ион является достаточно маленьким (например,  $Al^{3+}$ ,  $Th^{4+}$  и т. д.), он замещает на поверхности частиц (в плотном слое) неэквивалентное по заряду количество прежних ионов (что обозначают как *сверхэквивалентную адсорбцию*).

Например, вместо одного – двух ионов  $K^+$  может оказаться ион  $Th^{4+}$ . Поэтому при достаточно высокой концентрации таких ионов создаваемый ими заряд в плотном слое может стать больше (по модулю), чем заряд потенциалопределяющих ионов.

Это и означает изменение знака заряда и потенциала. По существу теперь такие ионы становятся *потенциалопределяющими* (вместо прежних потенциалопределяющих ионов). И, естественно, вокруг частиц ориентируются иные, нежели раньше, противоions. Однако при дальнейшем повышении концентрации многозарядных ионов вновь начнет сказываться эффект возрастания ионной силы – с уменьшением (по модулю)  $\zeta$ -потенциала и устойчивости частиц.

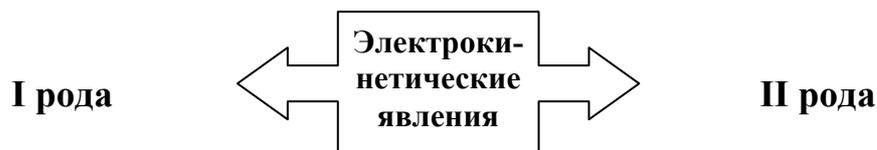
Если в систему вносятся *неиндифферентные* электролиты – электролиты, которые изменяют  $\phi$ -потенциал – то может быть два случая:

1. Если один из ионов электролита способен достраивать кристаллическую решетку коллоидной частицы, то он повышает  $\zeta$ -потенциал. Находящийся с ним в паре ион, одинаковый по знаку с зарядом противоions, способен сжимать ДЭС. При малых концентрациях действует первый фактор. При больших концентрациях, когда достройка кристаллической решетки завершена, превалирует второй фактор. Поэтому при введении в систему неиндифферентного электролита  $\zeta$ -потенциал сначала будет возрастать, а потом падать, проходя через максимум. Например, возьмем золь  $AgI$ , стабилизированный  $AgNO_3$ . Потенциалопределяющим ионом будет ион  $Ag^+$ , а противоionsом – ион  $NO_3^-$ . Частицы заряжены положительно. Добавим в систему избыток  $AgNO_3$ . Произойдет дополнительная адсорбция ионов  $Ag^+$  на поверхности частиц  $AgI$  (если, конечно, есть вакантные места в кристаллической решетке), количество потенциалопределяющих ионов возрастет, что и приведет к увеличению  $\zeta$ - и  $\phi$ -потенциалов, а затем, после того, как достройка решетки станет уже невозможна, к падению  $\zeta$ -потенциала,  $\phi$ -потенциал при этом уже не будет изменяться.

2. При введении неиндифферентного электролита возможна перезарядка коллоидных частиц. Происходит изменение не только  $\zeta$ -, но и  $\phi$ -потенциала. Например, возьмем золь  $AgI$ , стабилизированный  $AgNO_3$ . Потенциалопределяющим ионом будет ион  $Ag^+$ , а противоionsом – ион  $NO_3^-$ . Частицы заряжены положительно. Добавим в систему избыток  $KI$ . Взаимодействие ионов  $I^-$  с ионами  $Ag^+$  приведет к падению как  $\zeta$ -, так и  $\phi$ -потенциала. Затем потенциалопределяющими ионами станут ионы  $I^-$ , а противоionsами – ионы  $K^+$ . В итоге частицы золя приобретут отрицательный заряд.

## ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

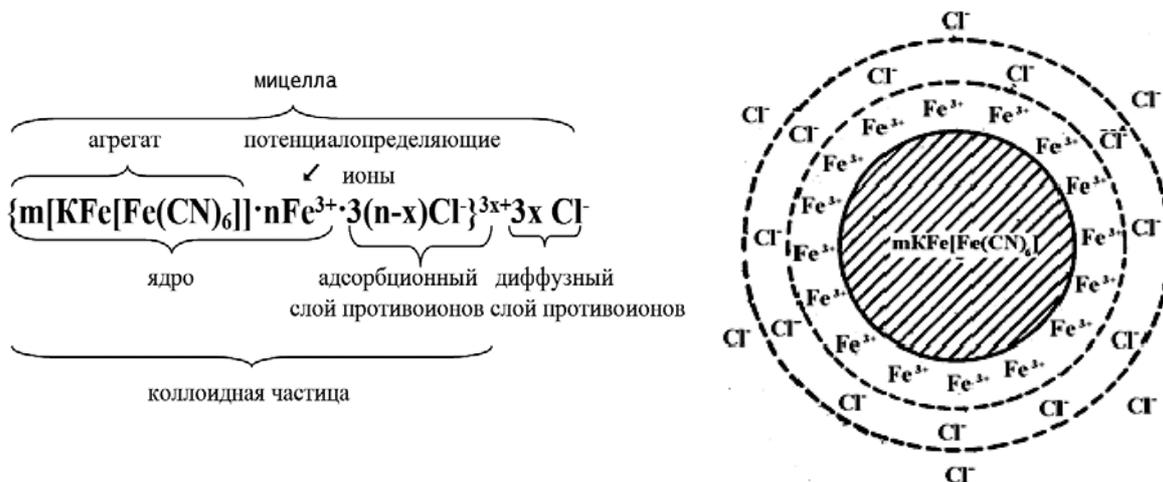
Электрокинетические явления связаны с наличием у коллоидных частиц двойного электрического слоя. Это явления, при которых происходит движение двух фаз дисперсной системы относительно друг друга – либо под действием электрического поля, либо само движение вызывает образование электрического поля.



**Связаны с перемещением одной из фаз под действием разности потенциалов – электрофорез и электроосмос**

**Проявляются, когда взаимное перемещение фаз вызывает возникновение разности потенциалов – потенциал седиментации и потенциал протекания**

*Электрофорез* (от греч. форео – увлекать) – это перемещение под действием электрического поля незлектропроводных частиц ДФ относительно ДС. При наложении внешнего электрического поля частицы ДФ начинают двигаться к электроду, заряд которого противоположен по знаку заряду потенциалопределяющих ионов. Причина движения – притягивание разноименных зарядов. Диффузный слой не является препятствием взаимодействию разноименных зарядов. Противоионы в этом слое подвижны, распределяются неравномерно и не в состоянии экранировать действие внешнего электрического поля.



Граница между коллоидной частицей и диффузным слоем носит название *границы скольжения* или *поверхности скольжения*. В формуле мицеллы этой границе соответствует скобка между адсорбционным и диффузным слоями противоионов (пунктирная линия на рисунке).

Граница скольжения обозначает ту геометрическую поверхность, по которой происходит разделение («разрыв») мицеллы на коллоидную частицу и диффузный слой в случае ее перемещения относительно дисперсионной среды (например, в движении мицеллы под действием электрического поля).

Очевидно, что скорость движения частиц дисперсной фазы пропорциональна величине их  $\zeta$ -потенциала. Наблюдая электрофоретическое движение частиц, можно определить знак и величину  $\zeta$ -потенциала.

Величина  $\zeta$ -потенциала связана со скоростью электрофореза заряженных частиц *уравнением Гельмгольца – Смолуховского*:

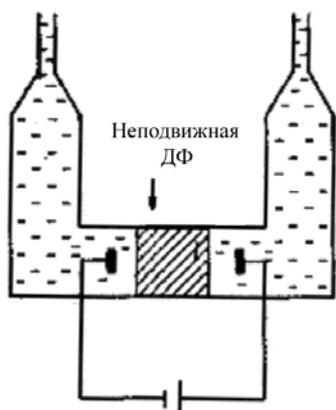
$$\zeta = \frac{k\pi\eta v}{\varepsilon x},$$

где  $k$  – коэффициент, зависящий от формы частиц (для сферических  $k = 6$ , для цилиндрических  $k = 4$ );  $\eta$  – вязкость среды;  $v$  – линейная скорость перемещения частиц (или границы золя);  $x$  – напряженность электрического поля (градиент потенциала).



**На принципе перемещения пигментов в клетках панелей работают электрофорезные дисплеи спортивных табло. Электрофорез заставляет двигаться заряженные частицы ДФ в направлении силовых линий электрического поля. Подобное движение используют для нанесения покрытий, получения новых композиционных материалов (например, прорезиненных тканей) и для других целей.**

**В качестве медицинской процедуры электрофорез (ионофорез) применяют для транспорта лекарственных веществ через биологические мембраны. На кожу пациента накладывают тампон лекарственного препарата, а сверху – электроды, к которым приложен низкий, безопасный для организма потенциал. Молекулы лекарственного препарата под действием электрического поля переходят в ткани организма; в результате уменьшаются боли, улучшается кровообращение, ликвидируются воспалительные процессы, восстанавливаются поврежденные ткани.**

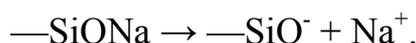


*Электроосмосом* называется протекание дисперсионной среды через неподвижную пористую перегородку под действием приложенного электрического поля. Установка для электроосмоса показана на рисунке. Здесь частицы ДФ являются неподвижными – или вследствие своего высокого удельного веса (толченое стекло, кварцевый песок и т. д.), или оттого, что они заключены между двумя мембранами. Поскольку вокруг частиц возникает двойной электрический слой (ДЭС), то ионы одного знака удерживаются на частицах, а ионы другого знака отчасти (если они находятся в диффузном слое) сохраняют подвижность. Под действием приложенного напряжения подвижные ионы начинают перемещаться к одному из электродов. Вследствие осмотического эффекта и вязкости среды, за ними увлекается и вода. Уровень жидкости в одном из колен поднимается.



**Для высушивания древесины, идущей на изготовление мебели, на воздухе требуются месяцы, а то и годы. При помощи электроосмоса обезвоживание древесины можно сократить до нескольких десятков часов.**

Отметим два обстоятельства. На поверхности стекла и кварца ДЭС формируется в результате не адсорбции ионов, а диссоциации силикатов (в данном случае причина возникновения ДЭС – *поверхностная диссоциация*):



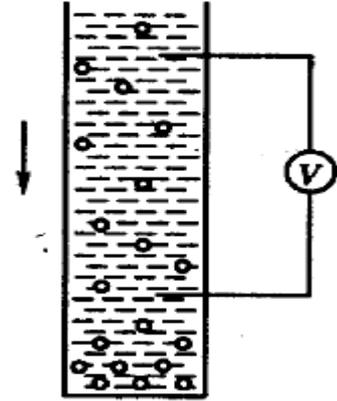
Подвижные ионы имеют в данном случае положительный заряд и перемещаются вместе с жидкостью к катоду.

Если в этой же установке не подавать напряжения на электроды, но создать ток жидкости мимо неподвижных частиц, то между электродами возникнет разность потенциалов (так называемый *потенциал протекания*). Действительно, вместе с жидкостью будут увлекаться и подвижные противоионы, что приводит к разделению зарядов. Потенциал протекания обратен электроосмосу.



**Заметим, что ДЭС и вызванный им потенциал протекания возникает на любой границе раздела фаз. По этой причине наливать бензин в пластмассовую (не проводящую тока) емкость крайне опасно. Возникший при этом потенциал течения может вызвать искру и воспламенить бензин.**

Разность потенциалов (теперь между разными уровнями жидкости) возникает и тогда, когда частицы кварца оседают под действием силы тяжести. Это так называемый *потенциал седиментации*. Частицы кварца имеют, как можно было сейчас убедиться, отрицательный заряд. Подвижные же противоионы из-за диффузии отстают в своем следовании за частицами, что опять-таки приводит к разделению зарядов.



Для объяснения строения ДЭС были предложены 3 теории:

### 1. Теория Гельмгольца – Перрена

Они представляли ДЭС в виде плоского конденсатора, обкладки которого состоят из слоев противоположных зарядов и расположены на расстоянии порядка молекулярного диаметра. Падение потенциала между слоями ДЭС происходит линейно в зависимости от расстояния от поверхности раздела фаз.

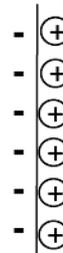
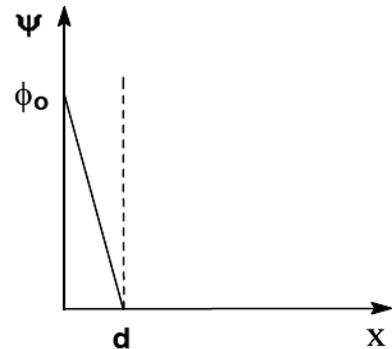


График зависимости  $\psi(x)$  имеет вид:

*резкое падение потенциала* →



*Недостатки теории:*

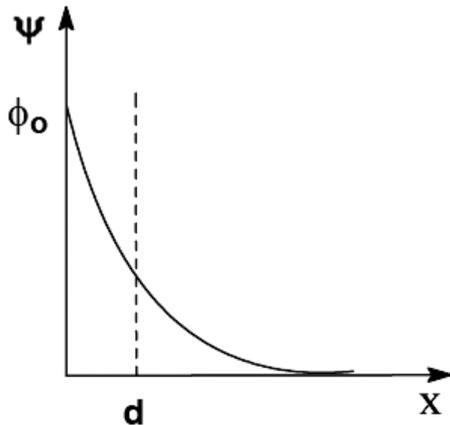
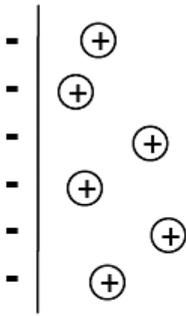
- ☞ было установлено, что граница скольжения расположена от поверхности на большем расстоянии, чем молекулярные размеры;
- ☞ согласно этой теории  $\zeta = \phi$ , но экспериментально установлено, что  $\zeta < \phi$ ;
- ☞ так как по этой теории  $\zeta = \phi$ , то они одинаково зависят от присутствия индифферентных электролитов. Однако было показано, что  $\phi$ -потенциал не зависит от присутствия индифферентных электролитов, а  $\zeta$ -потенциал зависит достаточно сильно.

## 2. Теория Гуи – Чепмена

На твердой поверхности адсорбируются ионы определенного знака и, помимо электростатических сил, на их распределение влияет тепловое движение. Вследствие этого слой противоионов размыт. Распределение в нем зарядов подчиняется закону Больцмана:

$$n_i = n_{i0} \exp\left(-\frac{W_i}{k_B T}\right),$$

где  $W_i$  – работа против сил электростатического притяжения к поверхности. Т. е. имеем облако зарядов с экспоненциально убывающей плотностью.



Из графика видно, что чем больше концентрация зарядов, тем круче кривая.

### Достоинства теории:

- 👍  $\zeta$ -потенциал рассматривается как часть  $\phi$ -потенциала;
- 👍 позволила понять действие индифферентных электролитов на  $\zeta$ -потенциал.

### Недостатки теории:

- 👎 не учитываются размеры ионов, они рассматриваются как точечные заряды;
- 👎 не объясняется явление перезарядки;
- 👎 согласно этой теории различные ионы одинакового заряда должны одинаково сжимать ДЭС и снижать  $\zeta$ -потенциал, но реально этого нет: чем больше радиус иона, тем сильнее он сжимает ДЭС и понижает  $\zeta$ -потенциал.

👎 Работает только для разбавленных растворов.

### 3. Теория Штерна

Штерн объединил две предыдущие теории.

Согласно его теории ионы – не точечные заряды, они имеют размеры и не могут находиться на расстоянии от поверхности меньшем, чем радиус иона.

Помимо электростатического взаимодействия с твердой поверхностью существует специфическое адсорбционное. Эти силы действуют на небольших расстояниях, имеют адсорбционную природу и убывают с расстоянием быстрее, чем электростатические.

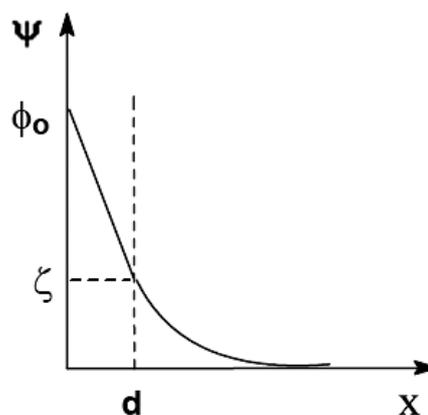
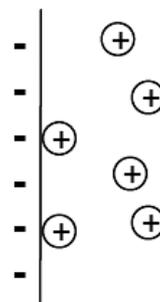
Согласно этой теории существует два слоя противоионов:

1-й – адсорбционный слой (*слой Гельмгольца, Штерна*). Он удерживается на твердой поверхности электростатическими и адсорбционными силами; противоионы адсорбционного слоя равномерно распределены в слое, поэтому падение потенциала происходит линейно.

2-й – диффузный слой (*слой Гуи*). Это размытый за счет теплового движения слой оставшихся противоионов, который удерживается только электростатическими силами; его толщина –  $\delta$ , он образуется теми противоионами, которые находятся на заряженной поверхности на расстоянии, большем, чем диаметр гидратированного противоиона  $d$ , но в пределах расстояния  $\delta$ . Эти противоионы притягиваются к частице только за счет электростатических сил, а следовательно, менее прочно, чем противоионы адсорбционного слоя.

При движении частицы двойной электрический слой разрывается. Место разрыва при перемещении твердой и жидкой фаз друг относительно друга называется плоскостью скольжения. На рисунке плоскость скольжения обозначается пунктирной линией.

Плоскость скольжения лежит либо на границе между диффузным и адсорбционным слоями, либо в диффузном слое, но вблизи этой границы. Потенциал на плоскости скольжения называется электрокинетиче-



ским или  $\zeta$ -потенциалом. Электрокинетический потенциал является важнейшей характеристикой ДЭС.

Согласно этой теории при введении электролитов в систему ионы из диффузионного слоя переходят в адсорбционный слой из-за чего  $\zeta$ -потенциал уменьшается и может достичь нуля.

При разбавлении системы  $\zeta$ -потенциал увеличивается.

На размер ДЭС сильно влияет природа противоионов:

- чем больше валентность противоиона, тем меньше ДЭС и меньше  $\zeta$ -потенциал. Если валентность одинакова, то толщина диффузного слоя и  $\zeta$ -потенциал определяются специфической адсорбцией – увеличение адсорбции вызывает сжатие слоя;
- чем больше радиус иона (чем меньше гидратируемость), тем меньше ДЭС;
- чем больше поляризуемость, тем меньше ДЭС.

**?** *А теперь сформулируйте основные достоинства теории Штерна. Есть ли у нее недостатки?*

### *Литература*

1. С. 169–202, 218–219;
2. С. 196–230 (178–225);
3. С. 256–271 (216–234);
4. С. 159–162, 168–197 (173–197, 214–217).



*Агрегативная устойчивость* проявляется в способности системы противостоять агрегации (коагуляции, коалесценции) частиц, т. е. увеличению их среднего размера.

*Седиментационная устойчивость* – это постепенное оседание частиц (в том случае, когда седиментация преобладает над диффузией), что, очевидно, приводит к нарушению равномерного распределения частиц в среде.

Оба эти вида неустойчивости связаны друг с другом. Так, наличие агрегативной неустойчивости ведет к возникновению со временем и седиментационной неустойчивости (из-за укрупнения частиц). Отчасти верно и обратное: первичная седиментация частиц может облегчать их последующую агрегацию. Хотя возможно и другое – седиментация без агрегации.

Есть еще *фазовая (конденсационная) устойчивость* – с точки зрения образования структуры или изменения прочности агрегатов. Конденсационно-устойчивая система образуется, если агрегаты частиц разделены прослойками ДС и частицы потеряли подвижность, но сохранили индивидуальность. Такие системы способны со временем в результате пептизации образовывать золи. В противном случае агрегаты образуют прочную структуру (пространственная сетка с необратимой прочной структурой) и вместо золя формируется гель.

*Факторы агрегативной устойчивости коллоидных систем:*

1. Термодинамические (электростатический, адсорбционно-сольватный, энтропийный);
2. Кинетические (структурно-механический, гидродинамический).

*Электростатический фактор* связан с тем, что между одноименно заряженными коллоидными частицами действуют силы отталкивания, возрастающие при увеличении потенциала поверхности частиц и особенно электрокинетического потенциала.

*Адсорбционно-сольватный фактор* приводит к уменьшению межфазного натяжения и снижению энергии Гиббса поверхности раздела.

*Энтропийный фактор* является дополнительным к электростатическому и адсорбционно-сольватному и действует в высокодисперсных системах, частицы ДФ которых участвуют в броуновском движении, способствует равномерному распределению частиц по объему системы.

*Структурно-механический фактор* связан с образованием на поверхности частиц упругого адсорбционного слоя или достаточно прочной структуры, ограничивающей движение частиц ДФ в ДС.

*Гидродинамический фактор* снижает скорость агрегации вследствие увеличения вязкости среды, изменения плотности ДФ и ДС.

*Факторы, снижающие агрегативную устойчивость дисперсных систем*

1. Силы ван-дер-ваальсова притяжения.
2. Присутствие электролитов, влияющих на заряд и  $\zeta$ -потенциал частиц.

## ТЕОРИЯ ДЛФО

Теория ДЛФО, разработанная Б. В. Дерягиным, Л. Д. Ландау, Э. Фервейем и Я. Овербеком, рассматривает баланс сил отталкивания и притяжения между дисперсными частицами и, исходя из этого, объясняет устойчивость или неустойчивость дисперсных систем.

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

В простейшем своем варианте из вышеперечисленных факторов устойчивости теория учитывает только один – наличие вокруг частиц ДЭС (что вызывает электростатическое отталкивание частиц), а из факторов, снижающих устойчивость, – лишь ван-дер-ваальсово притяжение между частицами.

Ключевая особенность подхода состоит в том, что учитывается *объемность* дисперсных частиц. Отсюда вытекает ряд следствий:

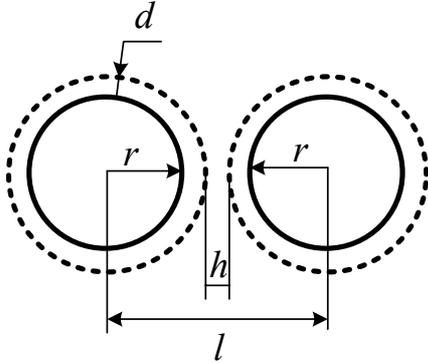
*Во-первых*, ван-дер-ваальсово отталкивание между объемными частицами (в отличие от точечных частиц) практически не проявляется.

Действительно, даже при непосредственном контакте частиц между основной частью их масс сохраняется значительное расстояние. Поэтому остается только один компонент ван-дер-ваальсовых взаимодействий – *притяжение*, которое проявляется на больших расстояниях.

*Во-вторых*, значительно меняется зависимость этого взаимодействия от расстояния: она становится гораздо менее резкой. Для частиц одинакового радиуса  $r$  сила ван-дер-ваальсова притяжения равна:

$$F_{\text{В-В}} = -B' r / h^2,$$

где  $h$  – расстояние между частицами (а не между их центрами), причем, между границами скольжения частиц.



Сила электростатического отталкивания:

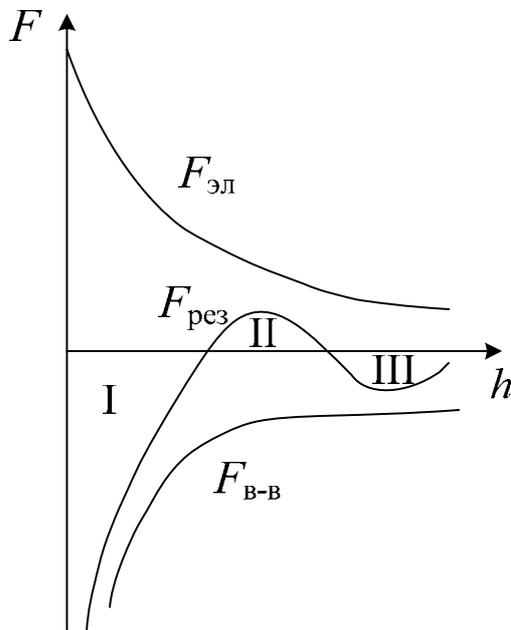
$$F_{\text{эл}} = A' e^{-h/d},$$

где  $d$  – эффективная толщина ионной оболочки (точнее, диффузного слоя противоионов), определяемая теорией Дебая – Хюккеля.

В итоге баланс сил электрического отталкивания и ван-дер-ваальсова притяжения таков:

$$F = F_{\text{эл}} + F_{\text{В-В}}.$$

Результирующую силу  $F$  называют *расклинивающим давлением* – это избыточное давление со стороны жидкой прослойки на ограничивающую ее поверхность, стремящееся расклинить (раздвинуть) частицы. Если  $F > 0$ , преобладает отталкивание частиц, если  $F < 0$ , – притяжение.



Рассмотрим график зависимости  $F$  от расстояния  $h$  между частицами. При малых  $h$  функция  $-1/h^2$  значительно «сильнее» экспоненты (действительно, она возрастает от 4, а экспонента  $A' e^{-h/d}$  убывает от конечной величины  $A'$ ). Поэтому получается глубокая силовая (и потенциальная) «яма» I, где преобладают силы притяжения. При увеличении же  $h$  получаем еще две области: II – силовой (одновременно и энергетический) барьер, препятствующий слипанию частиц; на этих расстояниях преобладают силы отталкивания; III – неглубокую силовую «яму», где опять преобладает ван-дер-ваальсово притяжение.

При своем сближении частицы, очевидно, должны проходить эти области в обратном порядке – «яму» III, силовой барьер II, глубокую силовую «яму» I.

В связи с этим различают три возможные ситуации:

① ВЫСОКИЙ СИЛОВОЙ БАРЬЕР И НЕГЛУБОКАЯ ОБЛАСТЬ III:

$$\max F_{II} \gg \frac{3}{2} k_B T, \quad |\min F_{III}| \leq \frac{3}{2} k_B T.$$

При этом  $3/2 k_B T$  – средняя тепловая энергия частицы. Следовательно, за счет данной энергии частицы не задерживаются в области III, но не могут преодолеть силовой барьер. Дисперсная система *устойчива*.

② НЕВЫСОКИЙ СИЛОВОЙ БАРЬЕР И НЕГЛУБОКАЯ «ЯМА» III:

$$\max F_{II} < \frac{3}{2} k_B T, \quad |\min F_{III}| < \frac{3}{2} k_B T.$$

В этом случае частицы за счет тепловой энергии способны преодолеть области III и II, т. е. сблизиться на такое расстояние, где начинают резко преобладать силы притяжения (область I). Происходит коагуляция частиц.

③ ВЫСОКИЙ СИЛОВОЙ БАРЬЕР И ГЛУБОКАЯ ОБЛАСТЬ III:

$$\max F_{II} \gg \frac{3}{2} k_B T, \quad |\min F_{III}| \ll \frac{3}{2} k_B T.$$

Здесь частицы, попав в «яму» III, не могут из нее выбраться. Иными словами, они фиксируются друг возле друга, не слипаясь и не расходясь вновь. Получается *связнодисперсная система*, примером чего может служить гель.

В более точных вариантах теории ДЛФО учитываются не две, как изложено, а большее число составляющих расклинивающего давления – например, адсорбционная и структурная (в соответствии с теми факторами устойчивости дисперсных систем, что были перечислены выше).

## КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Коагуляцию дисперсных систем вызывают:

- ➡ *механическое воздействие* (ультразвук, интенсивное встряхивание, перемешивание);
- ➡ *сильное разбавление или концентрирование*;
- ➡ *действие различного рода излучений* (видимое, УФ, рентген, радио);
- ➡ *изменение температуры* (сильное нагревание или охлаждение вплоть до замораживания);
- ➡ *введение электролитов*.

## Электролитная коагуляция

Для начала коагуляции необходима определенная минимальная концентрация электролита-коагулятора, соответствующая *порогу коагуляции*  $\gamma_k$  данной системы. Его выражают в ммоль/дм<sup>3</sup> или моль/дм<sup>3</sup>. Обычно это небольшие количества электролита. Иногда используют обратную величину  $1/\gamma_k$ , которую называют *коагулирующей способностью* и обозначают  $V_k$ .

В соответствии с природой электролитов различают два возможных механизма их действия:

### Индифферентные электролиты

*вызывают*



*концентрационную коагуляцию*

Основным фактором является повышение ионной силы, что приводит к уменьшению толщины диффузного слоя противоионов и переходу части противоионов из диффузного слоя в плотный адсорбционный. И то и другое приводит к уменьшению  $\zeta$ -потенциала при неизменяющемся  $\phi$ -потенциале поверхности.

### Неиндифферентные

электролиты

*вызывают*



*нейтрализационную  
(адсорбционную) коагуляцию*

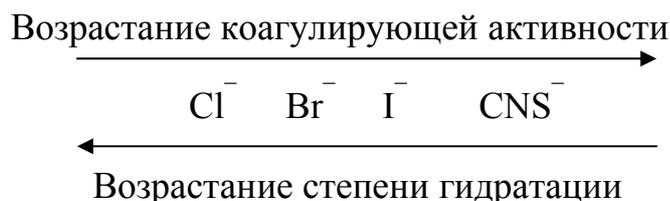
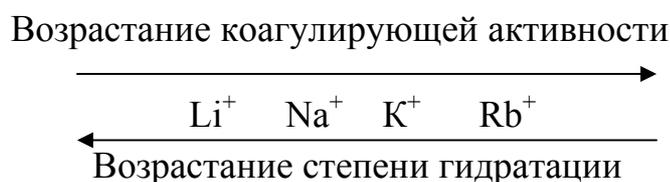
Данный механизм реализуется лишь тогда, когда заряд частиц невелик. При этом слои противоионов малы и возможна непосредственная адсорбция коагулирующих ионов на поверхности частиц. Может быть два варианта:

- *специфическая адсорбция* по правилу Панета – Фаянса, т. е. ионы достраивают кристаллическую структуру твердой фазы частиц;
- *замещение* в плотном (адсорбционном) слое одних противоионов другими, у которых плотность заряда больше.

В обоих случаях происходит нейтрализация или уменьшение заряда частиц.

Экспериментально установленные закономерности при коагуляции электролитами известны под названием *правил коагуляции*:

- коагуляцию вызывают любые электролиты, но с заметной скоростью она начинается лишь при достижении порога коагуляции;
- в ряду органических ионов коагулирующее действие возрастает с повышением адсорбционной способности;
- в ряду неорганических ионов с одинаковым зарядом их коагулирующая активность возрастает с уменьшением гидратации; например, в ряду одновалентных катионов и анионов коагулирующая активность и гидратация изменяется следующим образом:



Подобные ряды, в которых располагаются ионы одинакового заряда по уменьшению степени гидратации, называются *лиотропными рядами Гофмейстера*;

- началу коагуляции соответствует снижение  $\zeta$ -потенциала до критической величины (около 0,03 В);
- в осадках, получаемых при электролитной коагуляции, всегда присутствуют ионы, вызывающие ее; например, при коагуляции хлоридом бария золя сульфида мышьяка, частицы которого имеют отрицательный заряд, в осадке содержится некоторое количество  $\text{Ba}^{2+}$ ;
- коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы, причем его коагулирующая способность выражается тем сильнее, чем выше валентность; эта закономерность называется *правилом Шульце – Гарди*, так как она впервые была установлена Шульце в 1882 г. и дополнена Гарди в 1900 г. при изучении коагуляции гидрозолей сульфида мышьяка.

Отношение порогов коагуляции одно-, двух- и трехзарядных ионов в соответствии с эмпирическим правилом Шульце – Гарди приближенно равно:

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = 500 : 25 : 1,$$

где  $\gamma_1$  – порог коагуляции для однозарядного иона;  $\gamma_2$  – то же для двухзарядного иона;  $\gamma_3$  – то же для трехзарядного иона.

Таким образом, если трехзарядный ион вызывает коагуляцию в некоторой дисперсной системе, имея концентрацию  $\gamma_3$ , то для такого же эффекта концентрация двухзарядного иона  $\gamma_2$  должна быть в 25 раз больше, а однозарядного иона  $\gamma_1$  – в 500 раз больше.

Теоретическим же путем авторы теории ДЛФО пришли к несколько иной зависимости порога коагуляции (быстрой) от заряда:

$$\gamma_k \sim \frac{\text{const}}{z^6},$$

т. е. порог коагуляции обратно пропорционален шестой степени заряда иона-коагулянта  $z$ . Отсюда следует следующее соотношение порогов коагуляции:

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = 730 : 11 : 1.$$

Данное соотношение нередко используется при прогнозировании коагулирующей способности электролитов.

Как видно, в первом приближении соотношение порогов коагуляции, полученное из теории ДЛФО, и эмпирического правила Шульце – Гарди согласуются. Некоторые расхождения результатов можно объяснить увеличением роли специфической адсорбции у многозарядных ионов, что не учитывается теорией ДЛФО.

Понятие порога коагуляции позволяет количественно оценить еще одно явление – *коллоидную защиту*. Суть его в том, что добавление белка или иного ВМС повышает устойчивость дисперсных систем к электролитам.

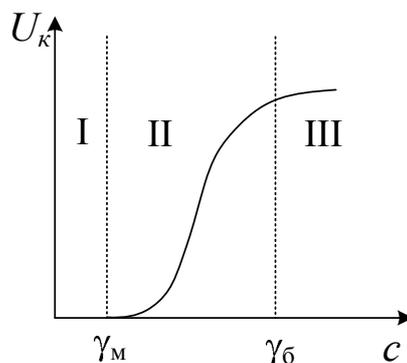
Характеризуют же данное защитное действие белка с помощью *защитного числа* – это минимальная концентрация белка, предотвращающая коагуляцию частиц в присутствии пороговой концентрации коагулирующего электролита.

## СКОРОСТЬ КОАГУЛЯЦИИ

### *Влияние концентрации электролита-коагулянта на скорость коагуляции*

График зависимости скорости коагуляции  $U_k$  от концентрации коагулирующего электролита имеет вид:

область II соответствует медленной коагуляции, а область III – быстрой.



*Медленная коагуляция* начинается с концентрации, обозначаемой как порог медленной коагуляции ( $\gamma_m$ ). Это наименьшая концентрация электролита, при которой начинается коагуляция.

Очевидно, при данной концентрации электролита  $\zeta$ -потенциал частиц снижен настолько, что энергетический барьер уже может быть преодолен наиболее быстрыми частицами. Это и означает начало коагуляции – но пока с очень небольшой скоростью. При дальнейшем повышении концентрации электролита указанные явления усиливаются. Скорость коагуляции повышается.

С точки зрения общей кинетики, скорость коагуляции возрастает благодаря снижению энергии активации, что можно выразить, например, с помощью уравнения Аррениуса:

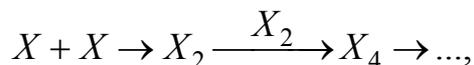
$$k_k = A e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}},$$

где  $E_{\text{акт}}$  – величина энергетического барьера, препятствующего агрегации.

При некоторой концентрации электролита  $\zeta$ -потенциал снижается настолько, что энергетический барьер, препятствующий коагуляции, исчезает совсем. В итоге каждое столкновение частиц вызывает их коагуляцию, отчего скорость коагуляции достигает максимальной величины. Коагуляция, идущая с такой скоростью, называется быстрой, а соответствующая пороговая концентрация – порогом быстрой коагуляции ( $\gamma_b$ ).

### **Влияние концентрации частиц на скорость коагуляции**

В простейшем случае коагуляцию можно описать схемой вида:



где предполагается, что мономеры (одиначные частицы) связываются лишь с мономерами и именно этой стадией определяется скорость процесса (в котором далее может происходить связывание димеров и т. д. вплоть до образования крупных агрегатов).

Тогда все сводится к кинетике необратимых односубстратных реакций второго порядка. Соответственно можно записать дифференциальное уравнение скорости коагуляции:

$$U_k = -\frac{dc}{dt} = k_k v^2,$$

где  $v$  – частичная концентрация дисперсных систем.

Интегральное уравнение в линейной и явной формах:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v^0} + k_k t, \quad v = \frac{v^0}{1 + v^0 k_k t}.$$

Из условия  $v = v^0/2$  находим время половинной коагуляции:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{v^0 k_k}.$$

Используя его, можно записать **уравнение Гельмгольца – Смолуховского**:

$$v = \frac{v^0}{1 + t/\tau_{1/2}}.$$

### **Литература**

- 📖 1. С. 261–313;
- 📖 2. С. 250–284 (228–258);
- 📖 3. С. 314–318, 321–333 (325–355);
- 📖 4. С. 291–334 (239–267).

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ЛЕКЦИИ:

- ✚ Устойчивость дисперсных систем – это способность дисперсных систем сохранять во времени средний размер частиц и их равномерное распределение в среде.
- ✚ Различают седиментационную и агрегативную устойчивость.
- ✚ Агрегативная неустойчивость приводит к потере седиментационной устойчивости.
- ✚ Теория ДЛФО рассматривает баланс сил отталкивания и притяжения между дисперсными частицами и, исходя из этого, объясняет устойчивость или неустойчивость дисперсных систем:

$$F = F_{\text{эл}} + F_{\text{в-в}},$$

где результирующую силу  $F$  называют расклинивающим давлением.

- ✚ Коагуляцию дисперсных систем вызывают: механическое воздействие, сильное разбавление, концентрирование, замораживание, нагревание, введение электролитов.
- ✚ Коагуляция электролитами подчиняется экспериментально установленным правилам коагуляции.
- ✚ На скорость коагуляции влияет концентрация электролита-коагулянта и концентрация частиц ДФ.

### Уважаемые студенты!

Итак, вы прочли опорный конспект лекций по дисциплине «Коллоидная химия». Ознакомившись с ним, вы сможете сосредоточить свое внимание на более детальном изучении основ этой увлекательной науки, знание которых пригодятся вам в исследовательской деятельности и повседневной жизни.

Желаем успехов!!!

## ЛИТЕРАТУРА

### *Основная*

1. *Воюцкий, С. С.* Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
2. *Фридрихсберг, Д. А.* Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1995. – 400 с. (1984. – 368 с.)
3. *Фролов, Ю. Г.* Курс коллоидной химии / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с. (1982. – 400 с.)
4. *Щукин, Е. Д.* Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2004. – 445 с. (1982. – 348 с.)

### *Дополнительная*

1. *Захарченко, В. Н.* Коллоидная химия / В. Н. Захарченко. – М.: Высшая школа, 1989. – 238 с.
2. *Зимон, А. Д.* Коллоидная химия / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – М.: Химия, 1995. – 335 с.
3. *Адамсон, А.* Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
4. *Ребиндер, П. А.* Поверхностные явления в дисперсных системах: Коллоидная химия. М.: Наука, 1979, 368 с.
5. *Ребиндер, П. А.* Поверхностные явления в дисперсных системах: Физико-химическая механика / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 381 с.
6. *Якиманский, В. В.* Коагуляционные контакты в дисперсных системах / В. В. Якиманский, В. А. Пчелин, Е. А. Амелина, Е. Д. Щукин. – М.: Химия, 1982. – 185 с.
7. *Сумм, Б. Д.* Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. – М.: Химия, 1976. – 230 с.
8. *Измайлова, В. Н.* Поверхностные явления в белковых системах / В. Н. Измайлова, Г. П. Ямпольская, Б. Д. Сумм. – М.: Химия, 1988. – 238 с.
9. *Фелленберг, Г.* Загрязнение природной среды / Г Фелленберг. – М.: Мир, 1997. – 198 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	3
<b>ЛЕКЦИЯ 1</b>	
История коллоидной химии.....	4
<b>ЛЕКЦИЯ 2</b>	
Классификация дисперсных систем.....	10
Коллоидная химия полимеров.....	16
<b>ЛЕКЦИЯ 3</b>	
Методы получения дисперсных систем.....	18
<b>ЛЕКЦИЯ 4</b>	
Конденсационные методы получения дисперсных систем.....	25
Очистка дисперсных систем.....	28
<b>ЛЕКЦИЯ 5</b>	
Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.....	32
Броуновское движение.....	34
<b>ЛЕКЦИЯ 6</b>	
Осмоз.....	38
Седиментация.....	40
Седиментационно-диффузионное равновесие.....	42
<b>ЛЕКЦИЯ 7</b>	
Дисперсионный анализ.....	45
<b>ЛЕКЦИЯ 8</b>	
Молекулярные взаимодействия и особые свойства поверхности раздела фаз.....	53
Основы термодинамики поверхностного слоя.....	55
Адгезия. Растекание. Смачивание.....	58
<b>ЛЕКЦИЯ 9</b>	
Капиллярные явления.....	62
Влияние кривизны поверхности на давление насыщенного пара и термодинамическую реакционную способность.....	65
Методы оценки поверхностной энергии твердых тел.....	67
<b>ЛЕКЦИЯ 10</b>	
Адсорбционные явления.....	70
Уравнения, характеризующие процесс адсорбции.....	71

<b>ЛЕКЦИЯ 11</b>	
Адсорбция газов и паров на однородной твердой поверхности.....	79
Адсорбция на границе твердое тело–раствор.....	86
<b>ЛЕКЦИЯ 12</b>	
Строение и свойства поверхностных слоев, образованных малораствори- мыми и нерастворимыми ПАВ на границе раздела жидкость–газ....	88
Электрические свойства дисперсных систем.....	94
<b>ЛЕКЦИЯ 13</b>	
Современная модель строения мицеллы.....	97
Электрокинетические явления.....	102
<b>ЛЕКЦИЯ 14</b>	
Устойчивость дисперсных систем.....	109
Теория ДЛФО.....	111
Коагуляция дисперсных систем.....	113
Скорость коагуляции.....	117
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	120