

БАКАЛАВРИАТ И СПЕЦИАЛИТЕТ

# КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

---

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ  
И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.  
СЛОВАРЬ-СПРАВОЧНИК

В. А. Малов, В. Н. Наумов

[www.e.lanbook.com](http://www.e.lanbook.com)



**ЭБС  
ЛАНЬ**



**В. А. МАЛОВ, В. Н. НАУМОВ**

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ  
И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ  
СЛОВАРЬ-СПРАВОЧНИК**

*Учебное пособие*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •  
• МОСКВА • КРАСНОДАР •  
• 2020 •

УДК 54  
ББК 24.6я73

**М 19 Малов В. А.** Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. Словарь-справочник : учебное пособие / В. А. Малов, В. Н. Наумов. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 180 с. : ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

**ISBN 978-5-8114-4075-7**

Учебное пособие содержит объяснение основных терминов и понятий, используемых в дисциплине «Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы», и физико-химические основы этой дисциплины. Статьи расположены в алфавитном порядке, что позволяет быстро найти ту или иную тему.

Учебное пособие предназначено для бакалавров и студентов специалитета очной формы обучения, обучающихся по направлениям подготовки: «Химия», «Химическая технология», «Биотехнология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», «Техносферная безопасность», «Материаловедение и технологии материалов», «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий», «Химическая технология материалов современной энергетики», для формирования общекультурных, общепрофессиональных и профессиональных компетенций, отвечающих дисциплине «Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы» в соответствии с ФГОС ВО перечисленных направлений подготовки.

Учебное пособие может быть полезно также магистрам, аспирантам, научным сотрудникам и инженерам, проектирующим технологии, в которых используются материалы в дисперсном состоянии.

УДК 54  
ББК 24.6я73

#### **Рецензент**

**С. Д. ЗАЙЦЕВ** — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского.

**Обложка**  
**П. И. ПОЛЯКОВА**

© Издательство «Лань», 2020  
© В. А. Малов, В. Н. Наумов, 2020  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2020

## Предисловие

Основные учебники, рекомендуемые для самостоятельного изучения коллоидной химии в химико-технологических вузах, датированы 1970–1980 гг. За прошедшее время они неоднократно переиздавались, но, к сожалению, практически стереотипно. К настоящему времени некоторые разделы науки о коллоидах получили дальнейшее развитие, но ряд достигнутых при этом результатов не получил достойной оценки. Прежде всего, к непростительно забытому следует отнести метод теоретической оценки минимальной возможной толщины поверхностного слоя растворов поверхностно-активных веществ, разработанный академиком А. И. Русановым ещё в 1967 г. Этот метод основан на теории поверхностных явлений, являющейся достойной альтернативой теории Гиббса и получившей название «метода слоя конечной толщины» (СКТ). Метод СКТ в учебной литературе либо просто упоминается, либо дается его качественное описание. Результаты оценки толщины поверхностного слоя растворов ПАВ на основе метода СКТ дают основание сомневаться в универсальности доминирующего в учебной литературе представления о мономолекулярном характере адсорбции ПАВ. Даже в водных растворах гомологического ряда алифатических кислот, нередко используемых в лабораторных работах по коллоидной химии, минимальная возможная толщина поверхностного слоя оценивается величиной в несколько десятков нанометров. Поэтому результаты исследований в данном направлении, по мнению авторов, необходимо излагать в учебной литературе по коллоидной химии.

В предлагаемом учебном пособии изложен метод слоя конечной толщины в объёме, позволяющем применить его результаты для оценки толщины поверхностного слоя растворов ПАВ.

По мнению авторов, также следует отдать должное адсорбционным силам, получившим название «сил изображения». Они играют важную роль при адсорбции ионов и молекул полярных веществ на различных границах раздела.

Учебное пособие под названием «Краткий коллоидно-химический словарь» было издано авторами внутривузовским способом. Оно имело сугубо терминологическую направленность. После ухода из жизни Владимира Николаевича Наумова было решено издать пособие, дополненное физико-химическими основами коллоидной науки, сохранив изложение материала в алфавитном порядке.

Автор выражает искреннюю благодарность профессору Сивцову Евгению Викторовичу за деятельное участие в подготовке рукописи к изданию.

## Обозначения

$A$  — площадь; константа Гамакера;  
 $a$  — удельная адсорбция; активность компонентов системы;  
 $\alpha$  — поляризуемость молекул;  
 $\Gamma$  — удельная, избыточная адсорбция;  
 $\gamma$  — коэффициент активности; относительная деформация;  
 $\gamma'$  — скорость сдвига;  
 $D$  — коэффициент диффузии;  
 $\zeta$  — электрокинетический потенциал;  
 $z$  — зарядовое число ионов; толщина;  
 $E$  — напряженность электрического поля; модуль Юнга;  
 $\varepsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость; адсорбционный потенциал;  
 $j$  — удельный поток;  
 $I$  — потенциал ионизации;  
 $k$  — константа равновесия;  
 $\kappa$  — параметр Дебая;  
 $q$  — заряд частиц;  
 $l$  — длина;  
 $M$  — молекулярная масса;  
 $m$  — масса;  
 $\mu$  — химический потенциал;  
 $N$  — количество молей компонента системы;  
 $n$  — количество частиц; показатель преломления;  
 $P$  — давление;  
 $p$  — дипольный момент; давление;  
 $\rho$  — плотность;  
 $\pi$  — поверхностное давление;  
 $r$  — радиус сферических частиц;  
 $C$  — концентрация компонента системы; электрическая ёмкость;  
 $\sigma$  — поверхностное натяжение;  
 $T$  — абсолютная температура;  
 $t$  — температура, время;  
 $\tau$  — время; напряжение;  
 $\theta$  — краевой угол;  
 $F$  — сила; изохорно-изотермический потенциал;  
 $x, y$  — координата; молярная доля компонента системы;  
 $U$  — энергия;  
 $u$  — линейная скорость;

$W$  — работа;

$S$  — энтропия; площадь;

$\Phi$  — объёмная доля дисперсной фазы; энергия специфической адсорбции;

$\varphi$  — потенциал электрического поля; объёмная доля дисперсной фазы;

$V, v$  — объём;

$\eta$  — динамическая вязкость;

$\Pi$  — расклинивающее давление;

$N_A = 6,02205 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  — число Авогадро;

$R = 8,3144 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  — универсальная газовая постоянная;

$k = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$  — постоянная Больцмана;

$F = 96\,490 \text{ Кл/моль}$  — постоянная Фарадея;

$e_0 = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$  — элементарный электрический заряд;

$\varepsilon_0 = 8,8549 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$  — электрическая постоянная;

$g = 9,80665 \text{ м/с}^2$  — ускорение силы тяжести.

**АБСОРБЦИЯ** — поглощение газов и паров в объёме поглотителя (абсорбента).

**АВТОАДСОРБЦИЯ** — процесс взаимодействия молекул чистой жидкости с твёрдым телом, в результате которого в поверхностном слое жидкость приобретает иные структуру и свойства, чем в объёме.

**АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ** — состояние дисперсных систем, в котором слипание частиц (*коагуляция*) происходит с малой скоростью.

Теория агрегативной устойчивости дисперсных систем была создана Б. В. Дерягиным и Л. Д. Ландау и, независимо от них, голландскими учёными Е. Фервеем и Д. Овербеком. Она получила название «*теория ДЛФО*» [1, 2].

**АДАГУЛЯЦИЯ** — сокращённое название адгезионной коагуляции — процесса прилипания частиц к поверхностям твёрдых тел макроскопических размеров. Процесс взаимодействия разнородных объектов называют гетероадагуляцией.

**АДГЕЗИЯ** — понятие, характеризующее взаимодействие разнородных фаз. Это взаимодействие оценивают работой адгезии ( $W_A$ ) — работой, совершаемой при изотермическом и обратимом разрыве столбика сечением  $1 \text{ м}^2$ , составленного из разнородных веществ (фаз  $\alpha$  и  $\beta$ ), по их границе контакта. Работу адгезии можно рассчитать по следующей формуле, вытекающей из определения *поверхностного натяжения* в его термодинамической трактовке:

$$W_A = \sigma_\alpha + \sigma_\beta - \sigma_{\alpha\beta}, \quad (1)$$

где  $\sigma_\alpha$  и  $\sigma_\beta$  — поверхностные натяжения границ раздела фаз  $\alpha$  и  $\beta$  с той фазой, в которой осуществляется разрыв;  $\sigma_{\alpha\beta}$  — поверхностное натяжение границы раздела фаз  $\alpha$  и  $\beta$ .

Работа адгезии, совершаемая при отрыве жидкости от поверхности твёрдого тела, может быть рассчитана по *формуле Дюпре*, применяемой при изучении смачивания твёрдых тел:

$$W_A = \sigma_{\text{ТГ}} + \sigma_{\text{ЖГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}. \quad (2)$$

Используя *формулу Юнга*  $\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}}{\sigma_{\text{ЖГ}}}$ , в формуле (2) мож-

но исключить поверхностные натяжения  $\sigma_{\text{ТГ}}$  и  $\sigma_{\text{ТЖ}}$ . Получаемая таким образом формула содержит только экспериментально измеряемые величины  $\sigma_{\text{ЖГ}}$  и *краевой угол*  $\theta$ :

$$W_A = \sigma_{\text{ЖГ}} (1 + \cos \theta). \quad (3)$$

**АДСОРБАТ** — адсорбируемый компонент системы, находящийся в *поверхностном слое*.



**АДСОРБЕНТ** — твердое тело, на поверхности которого происходит адсорбция.

**АДСОРБТИВ** — адсорбируемый компонент системы.

**АДСОРБЦИОННОЕ ПОНИЖЕНИЕ ПРОЧНОСТИ** (эффект академика П. А. Ребиндера) — уменьшение прочности материалов, обусловленное понижением свободной поверхностной энергии (*межфазного натяжения  $\sigma$* ) твёрдых тел при адсорбции на их поверхности *поверхностно-активных веществ* или при контакте твёрдых тел с жидкостями. Эта закономерность согласуется с *критерием Гриффитса*.

**АДСОРБЦИОННЫЕ СИЛЫ** — силы, вызывающие адсорбцию. Ими могут быть *ван-дер-ваальсовы силы* и так называемые *силы изображения*. В этом случае адсорбцию называют физической. Адсорбция может быть вызвана также химическим взаимодействием молекул газа с поверхностью адсорбента. Такую адсорбцию называют химической или хемосорбцией.

При адсорбции из растворов электролитов определяющую роль играют электростатические силы. К ним следует отнести «силы изображения», действующие на ионы или молекулы дипольного строения вблизи границы, разделяющей фазы гетерогенной системы. Ион, расположенный около границы раздела, своим электрическим полем поляризует обе фазы. При этом на границе раздела фаз появляется связанный поляризационный заряд. Его знак и величина зависят от соотношения диэлектрических проницаемостей фаз. Эти силы получили такое название ввиду того, что взаимодействие иона со второй фазой формально можно рассматривать как взаимодействие этого иона с фиктивным зарядом-изображением, расположенным по другую сторону от границы на таком же расстоянии от неё, что и реальный заряд. Знак и величина заряда-изображения, а следовательно, и сила взаимодействия иона, определяются соотношением диэлектрических проницаемостей фаз. Энергию взаимодействия иона, расположенного в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_1$ , с фазой, имеющей диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_2$ , можно рассчитать по следующей формуле:

$$U = \frac{q^2}{16\pi\epsilon_1\epsilon_0} \cdot \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)} \cdot \frac{1}{h}, \quad (1)$$

где  $q = ze_0$  — заряд иона;  $h$  — расстояние между ионом и поверхностью, разделяющей фазы.

Как следует из формулы (1),  $U > 0$  — происходит отталкивание иона от фазы с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$ , если  $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ . Притягиваются ионы к фазе, диэлектрическая проницаемость которой  $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ .

Аналогично иону ведёт себя около границы раздела двух фаз молекула, обладающая большим дипольным моментом  $p$ . Энергию взаимодействия диполя с фазой можно рассчитать по следующей формуле:

$$U = \frac{p^2}{16\pi\varepsilon_1\varepsilon_0} \cdot \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \cdot \frac{1}{h^3}, \quad (2)$$

где  $p$  — дипольный момент молекулы.

Действием сил изображения объясняется *отрицательная адсорбция* ионов на поверхности водных растворов электролитов [3], первых членов гомологического ряда аминокислот, а также молекул сахаров. Силы изображения, действующие на ионы, расположенные около границы раздела с газовой фазой, являются силами отталкивания (диэлектрическая проницаемость газов  $\varepsilon_2 \approx 1$ , а у воды  $\varepsilon_1 \approx 80$ ).

Молекулы аминокислот в цвиттер-ионной форме, а также молекулы сахаров имеют большой дипольный момент (в несколько раз превышающий дипольный момент молекул воды) и поэтому на поверхности водных растворов адсорбируются, как и ионы, отрицательно за счёт сил изображения.

Физическая адсорбция полярных веществ на поверхности твёрдых тел может происходить за счёт сил изображения.

**АДСОРБЦИОННЫЙ АЗЕОТРОП** — раствор, компоненты которого нельзя разделить адсорбционным путём.

**АДСОРБЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ** — характеристика адсорбционных сил. Используется в теории полимолекулярной адсорбции Поляни и в теории объёмного заполнения микропор. Адсорбционный потенциал — работа изотермического и обратимого переноса моля газа (или пара) из бесконечности в некоторую точку поля адсорбционных сил. Адсорбционный потенциал  $\varepsilon$  при адсорбции паров приравнивается работе изотермического сжатия моля пара от давления  $P$  до давления насыщенного пара  $P_s$ :

$$\varepsilon = RT \ln P_s/P.$$

**АДСОРБЦИЯ** — процесс перераспределения компонентов гетерогенной системы между фазами и поверхностным слоем.

Адсорбция может происходить на границе раздела между фазами, находящимися в любом агрегатном состоянии: «твёрдое тело —

газ», «твёрдое тело — жидкость», «жидкость — газ», «жидкость — жидкость». Адсорбция из многокомпонентной фазы (например, из раствора) может быть положительной и отрицательной. Если после установления адсорбционного равновесия концентрация компонента в поверхностном слое  $C_S$  оказывается больше его концентрации в объёме фазы  $C_V$ , то говорят, что произошла положительная адсорбция этого компонента. Если в равновесном состоянии  $C_S < C_V$ , адсорбции приписывают отрицательный знак.

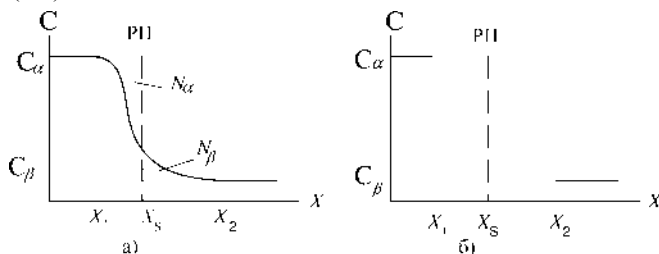
**АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «РАСТВОР — ГАЗ»** — процесс перераспределения компонентов раствора между его объёмом и поверхностным слоем.

При изучении адсорбции на этой границе раздела используются термодинамическая теория Гиббса и теория, основанная на представлении о межфазной границе как неоднородном слое определённой толщины. Термодинамическая теория плоского поверхностного слоя, основанная на этих представлениях, разработана Гуггенгеймом. Она получила название «метод слоя конечной толщины».

В теории Гиббса содержание компонентов раствора в неоднородном (по концентрации) поверхностном слое оценивается величиной поверхностного избытка. Поверхностный избыток  $N^S$  представляет собой разность числа молей, содержащихся в реальной  $N_P$  и идеализированной  $N_{ид}$  системах:

$$N^S = N_P - N_{ид}. \quad (1)$$

На рисунке 1 для простоты показана зависимость концентрации вещества от координаты в однокомпонентной гетерогенной системе, состоящей из жидкости и её насыщенного пара. В идеализированной системе (рис. 1б) концентрация постоянна в пределах каждой фазы и изменяется скачкообразно на так называемой разделяющей поверхности (РП).



**Рис. 1**

*Изменение концентрации компонента в реальной (а) и идеализированной (б) однокомпонентных системах*

Поверхностный избыток  $N^S$  равен алгебраической сумме площадей  $N_\alpha$  и  $N_\beta$ , показанных на рисунке 1а штриховкой. Площадь межфазной границы предполагается равной  $1 \text{ м}^2$ . При смещении разделяющей поверхности в пределах поверхностного слоя поверхностный избыток  $N^S$  изменяется как по модулю, так и по знаку: при  $x_S = x_1 N^S > 0$ , а при  $x_S = x_2 N^S < 0$ .

Аналогично поверхностному избытку  $N^S$  в теории Гиббса определяются различные экстенсивные (зависящие от количества вещества) термодинамические функции поверхностного слоя. Внутренняя энергия и энтропия поверхностного слоя определяются выражениями следующего вида:

$$U^S = U_p - U_{\text{ид}} \text{ и } S^S = S_p - S_{\text{ид}}. \quad (2)$$

В курсе термодинамики показано, что уравнение, объединяющее 1-е и 2-е начала термодинамики любой гетерогенной открытой системы (способной обмениваться с окружающей средой молекулами), имеет следующий вид:

$$dU = TdS + \sigma dA - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i.$$

В этом уравнении работа записана в виде суммы работ, совершаемых при изменении объёма  $V$  и площади  $A$  межфазной поверхности системы.

Легко убедиться в том, что для поверхностного слоя многокомпонентной системы оно может быть записано в соответствии с формулами (2) следующим образом:

$$dU^S = TdS^S + \sigma dA + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i^S, \quad (3)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $\mu_i$  — химический потенциал  $i$ -го компонента.

Изменение изохорно-изотермического потенциала  $F^S$  можно получить из уравнения (3) следующим образом:

$$dF^S = d(U^S - TS^S) = dU^S - TdS^S - S^S dT = -S^S dT + \sigma dA + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i^S.$$

Из этого выражения следует  $\sigma = \left( \frac{\partial F^S}{\partial A} \right)_{T, N^S}$  — поверхностное

натяжение является свободной энергией единицы поверхности и характеризует работу, которую необходимо совершить для изменения площади поверхности на единицу.

Интегрирование уравнения (3) при постоянстве соответствующих величин даёт следующий результат:

$$U^S = TS^S + \sigma A + \sum \mu_i N_i^S. \quad (4)$$

Полный дифференциал этой функции равен

$$dU^S = TdS^S + S^S dT + \sigma dA + Ad\sigma + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i^S + \sum N_i^S d\mu_i. \quad (5)$$

Вычитая из полученного выражения уравнение (3), получим адсорбционное уравнение Гиббса:

$$S^S dT + Ad\sigma + \sum N_i^S d\mu_i = 0. \quad (6)$$

Из уравнения (6) при  $T = \text{const}$  получается уравнение изотермы адсорбции Гиббса:

$$\sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu_i + d\sigma = 0, \quad (7)$$

где  $\Gamma_i = N_i^S / A$  — удельная адсорбция  $i$ -го компонента;  $\mu_i = \mu_{0i} + RT \ln a_i$  — химический потенциал  $i$ -го компонента;  $\mu_{0i}$  — стандартный химический потенциал  $i$ -го компонента;  $a_i = \gamma_i \cdot x_i$  — активность  $i$ -го компонента;  $\gamma_i$  — коэффициент активности  $i$ -того компонента;  $x_i$  — молярная доля  $i$ -го компонента раствора.

Для двухкомпонентного раствора ( $k=2$ ) уравнение (7) можно записать в следующем виде:

$$\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + d\sigma = 0. \quad (8)$$

Из величин, входящих в уравнение (8), экспериментально определяется только  $\sigma$  и, следовательно, при произвольном положении разделяющей поверхности  $\Gamma_i$  однозначно не определяется. Для того чтобы обойти эту неопределённость в расчёте  $\Gamma_i$ , разделяющая поверхность фиксируется в таком положении, в котором удаётся исключить из уравнения (8) одну из неизвестных величин. Одно из таких положений, использованное Гиббсом, отвечает условию  $\Gamma_1 = 0$ . Для такого положения разделяющей поверхности уравнение Гиббса имеет следующий вид:

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu} = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da} = -\frac{x}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dx} \cdot \left(1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln x}\right)^{-1}, \quad (9)$$

В этом выражении индекс «2» опущен и  $\Gamma$  обозначается удельная адсорбция растворённого вещества. Как следует из уравнения (9), для вычисления удельной адсорбции необходимо располагать зависимостью  $\sigma = f(x)$  и  $\gamma = f(x)$ .

Для идеальных растворов  $a = x$  и из уравнения (9) следует

$$\Gamma = -\frac{x}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dx}. \quad (10)$$

Разделяющую поверхность, для которой выполняется равенство  $\Gamma_1 = -\Gamma_2$ , называют эквимолекулярной. Для неё уравнение (8) имеет следующий вид:

$$\Gamma_2(d\mu_2 - d\mu_1) + d\sigma = 0. \quad (11)$$

В объёме идеального раствора химические потенциалы компонентов и их концентрации связаны уравнением Гиббса — Дюгема:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0. \quad (12)$$

Поэтому  $d\mu_1 = -x_2 d\mu_2 / x_1$ .

Подставляя  $d\mu_1$  в уравнение (11), получим

$$\Gamma_2 d\mu_2 + d\sigma(1 - x_2) = 0.$$

Окончательно уравнение изотермы адсорбции для эквимолекулярной разделяющей поверхности идеального раствора имеет следующий вид (индекс опущен):

$$\Gamma = -\frac{x(1-x)}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dx}. \quad (13)$$

Анализ уравнений (10) и (13) приводит к выводу, что удельная адсорбция  $\Gamma > 0$ , если при растворении вещества наблюдается понижение поверхностного натяжения ( $d\sigma/dx < 0$ ), а повышение поверхностного натяжения является признаком отрицательной адсорбции. Как показали экспериментальные исследования, при положительной адсорбции концентрация растворённого вещества в поверхностном слое больше, чем в объёме раствора, а при отрицательной — больше в объёме раствора.

Вещества, понижающие поверхностное натяжение и адсорбирующиеся положительно, называются поверхностно-активными (сокращённо ПАВ). При смешении двух органических жидкостей поверхностно-активным компонентом будет та, у которой меньше поверхностное натяжение.

Молекулы ПАВ, используемых в водных средах, имеют дифильное строение: содержат полярную группу ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  и др.) и неполярный радикал. Из водных растворов положительно адсорбируется большинство растворимых в воде органических соединений. Положительная адсорбция из водных растворов объясняется гидрофобным эффектом. Это понятие используется при изучении растворимости неполярных веществ (типа углеводов) в

воде. Низкая растворимость неполярных веществ в воде объясняется высокой прочностью водородной связи между молекулами воды. Положительную адсорбцию ПАВ можно рассматривать как процесс, обратный растворению: вытеснение неполярной части молекулы из объема раствора на поверхность. Имеющиеся опытные данные свидетельствуют о том, что между адсорбцией вещества из раствора и его растворимостью существует следующая связь: чем хуже вещество растворяется в данном растворителе, тем оно лучше адсорбируется на поверхности раздела фаз.

Вещества, повышающие поверхностное натяжение и адсорбирующиеся отрицательно, называются поверхностно-инактивными (ПИАВ). Из водных растворов отрицательно адсорбируются соли неорганических кислот и оснований, сахара и первые члены гомологического ряда аминокислот. Отрицательная адсорбция из растворов указанных веществ объясняется действием «сил изображения», имеющих электростатическую природу [3].

Для растворов сильных электролитов в уравнениях (9), (10) и (13) необходимо учесть диссоциацию растворенного вещества. Для раствора симметричного электролита, анион и катион которого имеют одинаковый заряд, в эти уравнения следует добавить множитель  $1/2$ .

Величина этого множителя для некоторых многокомпонентных систем может быть переменной. Так, для растворов, содержащих поверхностно-активное вещество типа соли органической кислоты с концентрацией  $C_1$  и типичный неорганический электролит, имеющий катион, одинаковый с катионом ПАВ, адсорбционное уравнение Гиббса для идеальных растворов имеет следующий вид:

$$d\sigma + \Gamma_1 RT \frac{dC_1}{C_1} + \Gamma_1 RT \frac{dC_1}{C_1 + C_2} + \Gamma_2 RT \frac{dC_1}{C_1 + C_2} = 0, \quad (14)$$

где нижним индексом «1» отмечены величины, относящиеся к ПАВ, а индексом «2» — к неорганическому электролиту. Из уравнения (14) следует, что

$$-\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC_1} = \Gamma_1 \frac{2C_1 + C_2}{C_1(C_1 + C_2)} + \Gamma_2 \frac{1}{C_1 + C_2}. \quad (15)$$

Обычно  $|\Gamma_1| \gg |\Gamma_2|$ . Поэтому при  $C_1 \gg C_2$  из уравнения (15) следует, что

$$\Gamma_1 = -\frac{C_1}{2RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC_1},$$

а при  $C_2 \gg C_1$

$$\Gamma_1 = -\frac{C_1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC_1}. \quad (16)$$

При расчете удельной адсорбции по уравнению Гиббса используется полученная экспериментально зависимость  $\sigma=f(C)$ . Входящую в уравнение (9) производную функции  $\sigma=f(C)$  можно найти графическим или численным методом. Используя эти методы и привлекая данные о зависимости коэффициента активности от концентрации раствора, были получены изотермы адсорбции органических веществ (кислот, спиртов и др.) из водных растворов со следующей характерной особенностью: на изотерме адсорбции имеется максимум.

Наиболее полные данные об адсорбции компонентов раствора можно получить в том случае, если зависимость  $\sigma=f(C)$  известна в аналитическом виде. Среди нескольких десятков предложенных формул [4] наиболее известна и цитируема в учебной и научной литературе эмпирическая формула Шишковского:

$$\Delta\sigma \equiv \sigma_o - \sigma = B \ln(1 + AC), \quad (17)$$

где  $\sigma_o$  и  $\sigma$  — поверхностное натяжение растворителя и раствора с концентрацией  $C$  соответственно;  $B$  и  $A$  — эмпирические константы.

Растворы, к которым применимо уравнение (17), малочисленны. Однако результаты применения этого уравнения совместно с уравнением Гиббса (10) подкупающе просты. Действительно, из уравнения (17) следует

$$\frac{d\sigma}{dC} = \frac{BA}{1 + AC}. \quad (18)$$

При подстановке в уравнение (10) величины производной (18) получается уравнение изотермы адсорбции в явном виде:

$$\Gamma = \frac{B}{RT} \cdot \frac{AC}{1 + AC} = \Gamma_\infty \cdot \frac{AC}{1 + AC}, \quad (19)$$

где  $\Gamma_\infty = \frac{B}{RT}$  — предельная адсорбция — значение  $\Gamma$  при  $C \rightarrow \infty$ .

Зависимость удельной адсорбции от концентрации типа дробно-линейной функции (19) известна как изотерма мономолекулярной адсорбции (рис. 2). Она была получена Ленгмюром при теоретическом изучении адсорбции газов на поверхности твёрдых тел. Представления о мономолекулярном характере адсорбции перенесены на адсорбцию ПАВ на границе раздела «раствор — газ». Предполагается,



что адсорбируемые молекулы ПАВ располагаются на поверхности раствора монослоем. При малых концентрациях раствора молекулы ПАВ в монослой удалены друг от друга на сравнительно большие расстояния и ориентированы практически параллельно поверхности. При повышении концентрации происходит заполнение монослоя и при достаточно высокой концентрации, которой соответствует  $\Gamma = \Gamma_{\infty} = B / RT$ , образуется насыщенный мономолекулярный слой (рис. 3). Предполагается также, что в насыщенном монослое молекулы ПАВ ориентированы перпендикулярно поверхности; полярная группа молекулы ПАВ обращена к полярной фазе (к раствору), а неполярная — к газовой фазе.

Г



**Рис. 2**

*Изотерма мономолекулярной адсорбции*

Г

Ж



**Рис. 3**

*Строение насыщенного монослоя из молекул ПАВ*

Достоверность гипотезы о мономолекулярном характере адсорбции можно проверить, прежде всего, по применимости уравнения (17) к экспериментальной зависимости  $\sigma = f(C)$ . Уравнение (17) нельзя преобразовать в линейную форму, что затрудняет его проверку и расчёт констант  $A$  и  $B$ . О применимости формулы Шишковского чаще всего судят по наличию линейного участка на изотерме поверхностного натяжения, построенной в полулогарифмическом масштабе. По начальному и угловому коэффициентам этого участка обычно рассчитываются константы  $A$  и  $B$ . Обоснованность такой методики определяется заведомо неизвестным условием:  $AC \gg 1$ .

Константы  $A$  и  $B$  можно определить по опытным данным с большей достоверностью, если воспользоваться разложением логарифмической функции в следующий степенной ряд:

$$\ln z = 2 \left[ \frac{z-1}{z+1} + \frac{(z-1)^3}{(z+1)^3} \cdot \frac{1}{3} + \dots \right]. \quad (20)$$

Ограничиваясь первым членом разложения, получим

$$\Delta\sigma = b \frac{aC}{1+aC}, \quad (21)$$

где  $b = 2B$ ,  $a = A / 2$ .

Дробно-линейная функция типа (21) была предложена М. А. Решетниковым [5] для описания концентрационной зависимости различных физико-химических свойств (в том числе и изотерм поверхностного натяжения) бинарных растворов. Формулу (21) можно получить, предполагая аддитивный вклад в поверхностное натяжение каждого компонента, находящегося в поверхностном слое бинарного раствора:

$$\sigma = \sigma_1 y_1 + \sigma_2 y_2 = \sigma_1 (1 - y_2) + \sigma_2 y_2 = \sigma_1 + (\sigma_2 - \sigma_1) y_2, \quad (22)$$

где  $\sigma_i$  — поверхностное натяжение  $i$ -го компонента раствора;  $y_i$  — молярная доля  $i$ -го компонента в поверхностном слое раствора.

В формуле (22) величины, помеченные индексом «2», относятся к растворённому веществу.

Зависимость концентрации растворённого вещества в поверхностном слое ( $y_2$ ) от его концентрации в объёме раствора ( $x_2$ ) можно определить, рассматривая равновесное состояние раствора. В состоянии равновесия, как известно, химический потенциал каждого компонента в объёме раствора ( $\mu_{iv}$ ) равен химическому потенциалу в поверхностном слое ( $\mu_{is}$ ):  $\mu_{1v} = \mu_{1s}$  и  $\mu_{2v} = \mu_{2s}$ .

Используя эти равенства, получено следующее выражение [11]:

$$y_2 = \frac{Kx_2}{1 + (K - 1)x_2}, \quad (23)$$

где  $K = K_S \cdot \frac{\gamma_2 \gamma_{1s}}{\gamma_1 \gamma_{2s}}$ ;  $K_S$  — константа адсорбционного равновесия;  $\gamma_1$  и

$\gamma_2$  — коэффициенты активности компонентов в объёме раствора;  $\gamma_{1s}$  и  $\gamma_{2s}$  — коэффициенты активности компонентов в поверхностном слое.

Для растворов, идеальных в объёме и в поверхностном слое,  $K = K_S \neq f(x_2)$ .

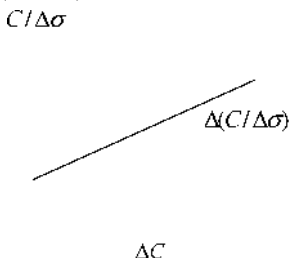
Подставляя выражение (23) в (22) и вводя обозначения  $\frac{K(\sigma_1 - \sigma_2)}{K - 1} = b$  и  $(K - 1) = a$ , получаем формулу (21).

Проверка применимости этой формулы к экспериментальным изотермам поверхностного натяжения водных и неводных растворов, а также металлических сплавов дала положительный результат для многих систем [6].

Уравнение (21) простыми преобразованиями сводится к следующему линейному виду:

$$\frac{C}{\Delta\sigma} = \frac{1}{ab} + \frac{C}{b}. \quad (24)$$

В случае применимости формулы (21) график зависимости  $C / \Delta\sigma$  от  $C$ , построенный по опытным данным, должен представлять собой прямую линию с начальным  $b_0$  и угловым  $b_1$  коэффициентами (рисунок 4). Константа  $a$  уравнения (21), как следует из выражения (24), равна  $a = b_1 / b_0$ , а константа  $b$  — величине, обратной угловому коэффициенту  $b_1 = \Delta(C / \Delta\sigma) / \Delta C$ .



**Рис. 4**

*График для проверки уравнения (21)*

Расчёты показывают, что для растворов многих веществ величины  $\Delta\sigma$ , рассчитанные по формулам (17) и (21), отличаются менее чем на 1% до  $aC \approx 1$ . При больших концентрациях наблюдается расхождение, характер которого свидетельствует о том, что результаты расчётов по формуле (21) лучше совпадают с экспериментальными данными, чем полученные по формуле (17).

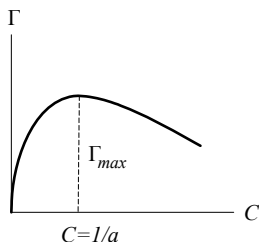
Нетрудно убедиться в том, что уравнению (21) соответствует уравнение изотермы адсорбции следующего вида:

$$\Gamma = \frac{b}{RT} \cdot \frac{aC}{(1 + aC)^2}. \quad (25)$$

Исследование уравнения (25) на экстремум показывает, что график зависимости  $\Gamma = f(C)$  представляет собой кривую с максимумом  $\Gamma_{\max} = b / 4RT$  при  $C = 1 / a$  (рис. 5), а  $\Gamma_{\infty} = b / 2RT$ .

Как отмечалось в начале данного раздела, изотермы с максимумом были получены при обработке экспериментальных данных (зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора) с привлечением графического дифференцирования. Применяя этот метод, необходимо располагать зависимостью  $\sigma = f(C)$ , полученной

опытным путём, и не требуется эта зависимость в аналитическом виде. Поэтому изотерма адсорбции, полученная на основе графического дифференцирования, может рассматриваться как наиболее достоверная.



**Рис. 5**

*Изотерма адсорбции, соответствующая уравнению (25)*

Изотерма адсорбции (25) применима только к идеальным растворам. Роль поправки на неидеальность раствора может быть различной. В термодинамике растворов неэлектролитов обычно используется симметричная система стандартных состояний. В соответствии с этой системой коэффициенты активности чистых компонентов принимаются равными единице. В разбавленном растворе коэффициент активности растворенного вещества при  $x \rightarrow 0$  увеличивается и стремится к своему предельному значению. Предельные коэффициенты активности обладают очень высокой специфичностью. Они отражают различия в строении и свойствах компонентов раствора. В гомологических рядах органических соединений предельные коэффициенты активности увеличиваются в 3–4 раза с ростом порядкового номера гомолога.

**АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ «ТВЁРДОЕ ТЕЛО — ГАЗ».** При изучении адсорбции однокомпонентного газа на поверхности твёрдого тела под удельной адсорбцией  $a$  понимают количество  $n$  газа, содержащегося при данных условиях на поверхности твёрдого тела массой  $m$ :

$$a = \frac{n}{m}.$$

Удельная адсорбция зависит от концентрации адсорбируемого вещества. Зависимость  $a = f(C)$  называется *изотермой адсорбции*. Установление вида этой зависимости составляет одну из основных задач теории адсорбции.

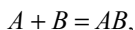
Среди теорий газовой адсорбции важное место занимает теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, основанная на следующих представлениях об адсорбционном процессе. Предполагается, что поверхность адсорбента неоднородна. На ней имеются *активные центры*, на которых и происходит адсорбция. Адсорбционные силы действуют на малых расстояниях. Поэтому на каждом активном центре адсорбируется одна молекула. Одновременно с адсорбцией происходит обратный процесс — десорбция. Адсорбционное равновесие устанавливается при равенстве скоростей адсорбции и десорбции.

Математическое описание указанных физических особенностей адсорбции приводит к следующему уравнению изотермы адсорбции:

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{\kappa C}{1 + \kappa C}, \quad (1)$$

где  $C$  — равновесная концентрация газа;  $a_{\infty}$  — предельная адсорбция, соответствующая образованию на поверхности адсорбента насыщенного монослоя из молекул адсорбата при  $C \rightarrow \infty$ ;  $\kappa$  — константа адсорбционного равновесия.

Уравнение (1) можно вывести, предполагая, что взаимодействие молекул газа с активными центрами поверхности адсорбента подобно обратимой химической реакции, протекающей по следующему уравнению:



где  $A$  — свободный активный центр;  $B$  — молекула газа;  $AB$  — адсорбционный комплекс.

В соответствии с законом действующих масс скорость такой квазихимической реакции (скорость адсорбции)  $V_1$  пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ:

$$V_1 = \kappa_1 \cdot [A] \cdot [B].$$

Скорость десорбции (квазихимической реакции, идущей в обратном направлении) равна

$$V_2 = \kappa_2 \cdot [AB].$$

В равновесном состоянии  $V_1 = V_2$ ,  $\kappa_1 \cdot [A] \cdot [B] = \kappa_2 \cdot [AB]$ , а константа адсорбционного равновесия:

$$\kappa = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} = \frac{[AB]}{[A][B]}.$$

Концентрация адсорбционных комплексов определяет количество адсорбированного газа, характеризуемое удельной адсорбцией  $a$ . Концентрация свободных активных центров равна разности между

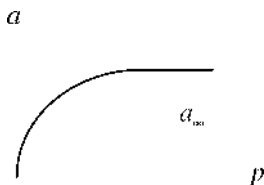
общим количеством активных центров  $a_\infty$  и занятых. Поэтому  $[A] = a_\infty - a$ . Равновесную концентрацию газа  $[B]$  обозначим буквой  $C$ . С учётом этих обозначений константа адсорбционного равновесия примет следующий вид:

$$\kappa = \frac{a}{(a_\infty - a)C}.$$

Из этого выражения простыми преобразованиями можно получить уравнение (1).

При экспериментальном изучении газовой адсорбции концентрацию адсорбируемого газа оценивают по величине давления ввиду того, что давление газа пропорционально концентрации. Для идеального газа, например,  $PV = n \cdot RT$  или  $P = C \cdot RT$ . Кроме того, давление экспериментально определяется намного проще (например, манометрически), чем концентрация. Поэтому в уравнении Ленгмюра вместо концентрации обычно используют давление газа.

Изотерма мономолекулярной адсорбции имеет вид, показанный на рисунке 1.



**Рис. 1**

*Изотерма мономолекулярной адсорбции*

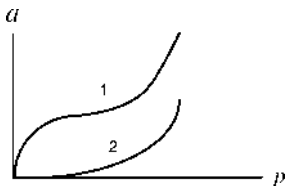
Уравнение (1) простыми преобразованиями сводится к следующему линейному виду:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{\kappa a_\infty} + \frac{p}{a_\infty}, \quad (2)$$

поэтому уравнение (1) легко проверяется экспериментально. С этой целью изотерма адсорбции строится в координатах  $p/a = f(p)$ . Линейный характер этой зависимости свидетельствует о применимости уравнения (1).

Как показали экспериментальные исследования, кроме изотермы адсорбции, вытекающей из теории Ленгмюра, при адсорбции газов на непористых адсорбентах наблюдаются также изотермы, показанные на рисунке 2. Изотермы адсорбции такого вида находят объяснение в теории полимолекулярной адсорбции, предложенной Бру-

науэром, Эмметом и Теллером и получившей название теории БЭТ. В этой теории предполагается, что молекулы газа могут адсорбироваться не только на свободных активных центрах, но и на занятых. При этом образуется полимолекулярный адсорбционный слой.



**Рис. 2**

*Изотермы адсорбции теории полимолекулярной адсорбции БЭТ*

В теории полимолекулярной адсорбции БЭТ предполагается, что адсорбция подобна серии последовательных обратимых реакций следующего вида:



Каждой реакции соответствует определённая константа равновесия:

$$\kappa_1 = \frac{[AB]}{[A_0]p}; \quad \kappa_2 = \frac{[AB_2]}{[AB]p}; \quad \kappa_3 = \frac{[AB_3]}{[AB_2]p} \text{ и т. д.}$$

Из этих выражений следует, что  $[AB] = [A_0]p\kappa_1$ ,  $[AB_2] = [A_0] \times \kappa_1\kappa_2p^2$ ,  $[AB_3] = [A_0]\kappa_1\kappa_2\kappa_3p^3$  и т. д. Величина  $[A_0]$  представляет собой концентрацию свободных активных центров.

Адсорбционная ёмкость насыщенного монослоя  $a_m$  рассчитывается по следующей формуле:

$$\begin{aligned} a_m &= [A_0] + [AB] + [AB_2] + [AB_3] + \dots = \\ &= [A_0] \{1 + \kappa_1 p(1 + \kappa_2 p(1 + \kappa_3 p^2 + \dots))\}. \end{aligned} \quad (3)$$

В теории БЭТ предполагается, что заполнение второго и всех последующих слоёв осуществляется в результате взаимодействия молекул адсорбируемого пара друг с другом (подобно конденсации), и поэтому константы равновесия в этих слоях одинаковы и равны  $\kappa_2 = \kappa_3 = \kappa_4 = \dots = \kappa$ . С учётом этого предположения формула (3) примет следующий вид:

$$a_m = [A_0] \cdot \{1 + \kappa_1 p(1 + \kappa p + \kappa^2 p^2 + \kappa^3 p^3 + \dots)\}. \quad (4)$$

Выражение, стоящее в круглых скобках, представляет собой геометрическую прогрессию, сумма которой при  $\kappa p \ll 1$  равна  $1 / (1 - \kappa p)$ . Поэтому формулу (4) можно записать в следующем виде:

$$a_m = [A_0] \cdot \{1 + \kappa_1 p / (1 - \kappa p)\}. \quad (5)$$

Удельная адсорбция вычисляется следующим образом:

$$\begin{aligned} a &= [AB] + 2 \cdot [AB_2] + 3 \cdot [AB_3] + \dots = \\ &= [A_0] \cdot \kappa_1 p \cdot (1 + 2\kappa p + 3\kappa^2 p^2 + \dots). \end{aligned} \quad (6)$$

Нетрудно убедиться в том, что круглая скобка в формуле (6) представляет собой производную геометрической прогрессии, стоящей в круглых скобках формулы (4). Эта производная равна  $1 / (1 - \kappa p)^2$ .

Учитывая формулу (5) и выражение отмеченной производной, формулу (6) можно записать в следующем виде:

$$a = \frac{a_m \kappa_1 p}{(1 - \kappa p)[1 + (\kappa_1 - \kappa)p]}. \quad (7)$$

Константа  $\kappa$  (константа конденсации пара) определяется следующим образом:

$$\kappa = a_{\text{ж}} / a_{\text{п}} = 1 / p_s, \quad (8)$$

где  $a_{\text{ж}} = 1$  — активность вещества в жидком состоянии;  $a_{\text{п}} = p_s$  — активность вещества в состоянии насыщенного пара.

С учётом выражения константы (8) и обозначения  $\kappa_p = \kappa_1 / \kappa$  уравнение изотермы адсорбции (7) примет следующий вид:

$$a = a_m \frac{\kappa_p (p / p_s)}{(1 - p / p_s)[1 + (\kappa_p - 1)(p / p_s)]}. \quad (9)$$

Константа  $\kappa_p = \kappa_1 / \kappa \approx \exp(E_a - E_L) / RT$ , где  $E_a$  — молярная теплота адсорбции первого монослоя;  $E_L$  — молярная теплота конденсации.

В тех случаях, когда молекулы пара сильнее взаимодействуют с активными центрами, чем друг с другом ( $E_a > E_L$ ), можно ожидать изотерму типа 1, показанную на рисунке 2. Изотерма типа 2 наблюдается в тех случаях, когда адсорбируемые молекулы взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с поверхностью адсорбента ( $E_a < E_L$ ).

При  $\kappa_p \gg 1$  и  $\frac{p}{p_s} \ll 1$  уравнение (9) становится подобным уравнению Ленгмюра.

Применимость уравнения (9) проверяют построением изотермы адсорбции в координатах его линейной формы:

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



О применимости уравнения теории БЭТ свидетельствует линейный характер:

$$\frac{p / p_s}{a(1 - p / p_s)} = f\left(\frac{p}{p_s}\right).$$

Теория БЭТ нашла применение при определении важнейшей характеристики адсорбентов — их *удельной поверхности*. С этой целью обработкой экспериментальной изотермы адсорбции вычисляется адсорбционная ёмкость насыщенного монослоя  $a_m$ . Удельная поверхность рассчитывается по следующей формуле:

$$S_{\text{уд}} = S_0 \cdot a_m \cdot N_A,$$

где  $S_0$  — площадь, занимаемая молекулой адсорбата в насыщенном монослое.

Теория полимолекулярной адсорбции, основанная на иных представлениях, чем теория БЭТ, была предложена Поляни. В этой теории предполагается, что адсорбционный процесс подобен конденсации пара, а условия, благоприятные для этого фазового перехода, создают адсорбционные силы. Они концентрируют пар у поверхности адсорбента и создают давление, при котором происходит конденсация пара. Адсорбированное вещество на поверхности адсорбента распределяется в виде слоя жидкости. Объём адсорбционного слоя увеличивается с ростом давления.

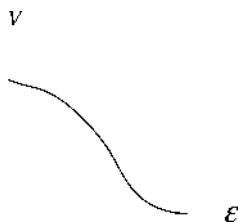
Действие адсорбционных сил в этой теории оценивается величиной адсорбционного потенциала (энергией адсорбционных сил). Адсорбционным потенциалом  $\epsilon$  называется работа, которая совершается при переносе моля пара из бесконечности в определённую точку пространства, в котором действуют адсорбционные силы. Адсорбционный потенциал приравнивается работе сжатия моля идеального газа от давления  $p$  в объёме до давления  $p_s$  у поверхности адсорбента:

$$\epsilon = RT \cdot \ln(p_s / p). \quad (10)$$

Объём адсорбированного пара  $V$  и адсорбционный потенциал связаны друг с другом некоторой зависимостью, график которой называется характеристической кривой (рис. 3).

Характеристическую кривую можно построить, пользуясь экспериментальной изотермой адсорбции. Адсорбционный потенциал рассчитывается при заданном давлении по формуле (10), а объём адсорбционного слоя, равный объёму адсорбата в виде слоя жидкости, — по молярному объёму жидкости ( $V_m$ ) и удельной адсорбции:

$$V = a \cdot V_m. \quad (11)$$



**Рис. 3**

*Характеристическая кривая*

Характеристическая кривая обладает замечательным свойством: она инвариантна по отношению к температуре, иначе говоря, характеристические кривые, построенные по изотермам адсорбции при разных температурах, сливаются в одну характеристическую кривую. Это свойство характеристической кривой позволяет расчетным путём получить изотерму адсорбции при заданной температуре, пользуясь одной экспериментально полученной изотермой адсорбции.

Используя понятия, принятые в теории Поляни, строится теория объёмного заполнения микропор. Было установлено, что адсорбционный потенциал  $\varepsilon$  связан с объёмом адсорбированного вещества  $V$  следующим уравнением:

$$V = V_0 \exp \left[ - \left( \frac{\varepsilon}{E_0} \right)^n \right], \quad (12)$$

где  $V_0$  — предельный адсорбционный объём;  $E_0$  — характеристическая энергия адсорбции;  $n$  — константа.

Для микропористых адсорбентов (радиус пор меньше 1,5 нм)  $n = 2$ .

При подстановке в уравнение (12) выражений (10) и (11) получается уравнение изотермы адсорбции следующего вида:

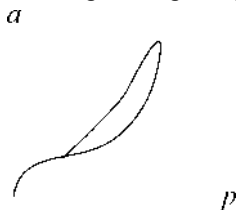
$$a = \frac{V_0}{V_m} \exp \left[ - \left( \frac{RT}{E_0} \right)^2 \left( \ln \frac{p_s}{p} \right)^2 \right]. \quad (13)$$

Эта изотерма адсорбции ( $n = 2$ ) была предложена в работах М. М. Дубинина и Л. В. Радушкевича. Линейной формой этого уравнения является зависимость  $\ln \alpha = f[(\ln p_s / p)^2]$ .

При адсорбции паров на адсорбентах с так называемой *переходной* пористостью (радиус пор от 1,5 до 20 нм), адсорбционный процесс, как и в теории Поляни, подобен конденсации. Центрами конденсации пара служат образующиеся в капиллярах адсорбента мени-

ски жидкости с вогнутой поверхностью. Как следует из теории, исследуемой влияние кривизны межфазной границы на равновесные свойства фаз, давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью меньше, чем над плоской, и зависит от радиуса кривизны поверхности. Поэтому пар при любом давлении будет пересыщенным для менисков определенной кривизны. В капиллярах с такой кривизной поверхности будет происходить конденсация, называемая капиллярной конденсацией.

При капиллярной конденсации изотерма адсорбции и изотерма десорбции (её получают, измеряя удельную адсорбцию, последовательно понижая давление пара) не совпадают; на изотерме образуется петля гистерезиса (рис. 4). Одной из причин гистерезиса может быть различная форма мениска жидкости в капиллярах адсорбента при адсорбции и десорбции; при адсорбции в цилиндрических капиллярах, например, образуется цилиндрический мениск, а после их заполнения — сферический. Поэтому десорбция будет происходить при давлении, отличающемся от того, при котором происходила адсорбция.



**Рис. 4**

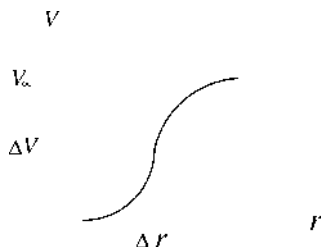
*Изотерма адсорбции паров на адсорбенте с переходной пористостью*

Изотерма капиллярной конденсации используется при оценке пористости и удельной поверхности твёрдых тел. Информацию о пористой структуре адсорбентов в виде кривых распределения объёма пор по радиусам можно получить, используя десорбционную ветвь изотермы адсорбции.

Интегральная кривая распределения — зависимость объёма пор от их радиуса (рис. 5) — строится по изотерме десорбции.

Объём пор и их радиус рассчитываются по формулам:

$$V = aV_m \text{ и } r = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln(p_s / p)}.$$

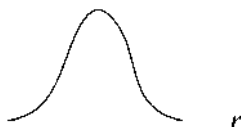


**Рис. 5**

*Интегральная кривая распределения объёма пор по радиусам*

Дифференциальная кривая  $\frac{dV}{dr} = f(r)$  (рис. 6) строится по интегральной кривой графическим дифференцированием.

$$\frac{\Delta V}{\Delta r}$$



**Рис. 6**

*Дифференциальная кривая распределения объёма пор по радиусам*

По изотерме капиллярной конденсации можно рассчитать удельную поверхность адсорбента методом А. В. Киселёва. В основе этого метода лежит известное положение термодинамики: работа, совершаемая в изотермическом обратимом процессе, равна изменению термодинамического потенциала системы с обратным знаком. При заполнении пор адсорбента адсорбатом в количестве  $da$  отмеченное положение термодинамики записывается в следующем виде:

$$W \cdot da = -\sigma \cdot dS, \quad (14)$$

где  $dS$  — изменение поверхности раздела жидкости и газа при адсорбции адсорбата в количестве  $da$ ;  $W$  — работа, совершаемая при адсорбции 1 моля газа.

Работа  $W$  приравнивается работе изотермического сжатия моля газа от давления  $P$  до давления  $P_S$ :

$$W = RT \ln (p_s / p).$$

Подстановкой  $W$  в исходную формулу получается

$$RT \ln(p_s / p) \cdot da = -\sigma dS \text{ и } dS = -\frac{RT}{\sigma} \ln(p_s / p) \cdot da.$$

Интегрированием от давления начала капиллярной конденсации  $P$  (точка начала раздвоения изотермы адсорбции), которому соответствует величина адсорбции  $a_k$ , до давления  $P_s$ , при котором адсорбция достигает максимального значения  $a_\infty$ , получается формула А. В. Киселёва:

$$S_k - S_n = \frac{RT}{\sigma} \int_{a_k}^{a_\infty} \ln \frac{p_s}{p} da, \quad (15)$$

где  $S_k$  — удельная поверхность границы раздела адсорбата с газовой фазой;  $S_n$  — удельная поверхность той же границы раздела после заполнения пор конденсатом.

Ввиду того, что  $S_k \gg S_n$ , допускается, что удельная поверхность адсорбента  $S_{уд}$  равна поверхности адсорбционного слоя конденсата до начала заполнения пор:

$$S_{уд} \approx S_k = \frac{RT}{\sigma} \int_{a_k}^{a_\infty} \ln \frac{p_s}{p} da. \quad (16)$$

Для вычисления удельной поверхности адсорбента изотерма адсорбции строится в координатах  $\ln \frac{p_s}{p} = f(a)$  (рис. 7). Интеграл в формуле (16) определяется графическим интегрированием (величина интеграла равна площади под графиком зависимости  $\ln(p_s / p) = f(a)$ , ограниченной пределами интегрирования  $a_\infty$  и  $a_k$ ).

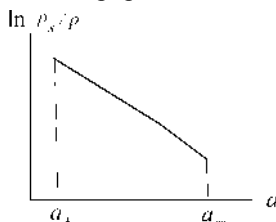


Рис. 7

График, необходимый для вычисления интеграла в формуле (16)

**АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЁРДЫХ ТЕЛ.** При адсорбции из растворов с поверхностью твёрдого тела могут взаимодействовать как молекулы растворённого вещества, так и

молекулы растворителя. Поэтому взаимодействие молекул растворителя с адсорбентом и молекулами растворённого вещества существенно осложняет теоретическое изучение адсорбции и интерпретацию экспериментальных данных. К сожалению, теорию Гиббса, имеющую универсальный характер, нельзя продуктивно использовать при изучении адсорбции из растворов на поверхности твёрдых тел. Дело в том, что не существует простых методов определения поверхностного (*межфазного*) натяжения границы раздела между твёрдым телом и жидкостью. Однако некоторые теории газовой адсорбции успешно применяются при изучении адсорбции из растворов [12]. К их числу следует отнести, прежде всего, теорию объёмного заполнения пор и теорию мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

При изучении адсорбции на границе раздела твёрдых тел с растворами удельную адсорбцию  $\Gamma_1$  рассчитывают на основании опытных данных по следующей формуле:

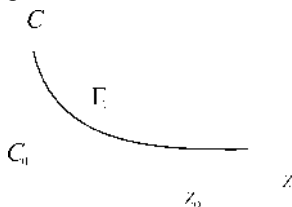
$$\Gamma_1 = \frac{(C - C_0)V}{m}, \quad (1)$$

где  $C$  и  $C_0$  — концентрации раствора до и после адсорбции;  $V$  — объём раствора, из которого происходила адсорбция;  $m$  — масса адсорбента.

Адсорбция растворенного вещества, определяемая по формуле (1), представляет собой избыток адсорбируемого вещества, рассчитанный относительно эквимолекулярной разделяющей поверхности  $\Gamma_1$  и связанный с истинным содержанием вещества в поверхностном слое  $\Gamma_L$  следующим выражением (рис. 1):

$$\Gamma_1 = \Gamma_L - C_0 \cdot z_0, \quad (2)$$

где  $z_0$  — толщина адсорбционного слоя.



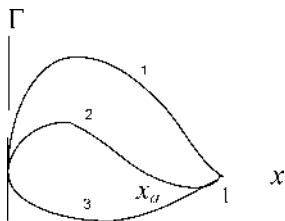
**Рис. 1**

*Изменение концентрации раствора в поверхностном слое при положительной адсорбции*

При низкой концентрации ( $C_0 \rightarrow 0$ )  $\Gamma_1 \approx \Gamma_L$ .

Адсорбцию из растворов, компоненты которых смешиваются неограниченно, можно изучать во всём диапазоне концентраций — от

чистого растворителя до чистого растворённого вещества. На рисунке 2 приведены характерные этим системам изотермы адсорбции. Изотерма адсорбции 1-го типа наблюдается при положительной адсорбции растворенного вещества, а 3-го типа — при отрицательной адсорбции. На изотерме адсорбции 2-го типа при  $x = x_a$  удельная адсорбция изменяет знак. Раствор с концентрацией  $x_a$  называют адсорбционным азеотропом (неразделяемый на компоненты адсорбционным путём).



**Рис. 2**

*Изотермы адсорбции из растворов,  
компоненты которых смешиваются неограниченно*

( $x$  — молярная доля растворенного вещества)

Адсорбция из растворов, компоненты которых смешиваются ограниченно, намного богаче изотермами адсорбции, чем при ограниченном смешении компонентов.

При решении различных практических задач весьма полезны некоторые установленные опытным путём закономерности адсорбции из растворов. Эти эмпирические правила рассмотрим на примере адсорбентов, наиболее широко применяемых в технике: *активированных углей* (АУ) и силикагеля. АУ — адсорбент на основе углерода, получаемый из различных сортов древесины (например, берёзы — БАУ), каменного угля и др. Поверхность АУ *гидрофобна* — не смачивается водой и некоторыми полярными жидкостями. Силикагель представляет собой диоксид кремния. Он относится к числу *гидрофильных* адсорбентов. АУ и силикагель получают по методикам, позволяющим формировать в их объёме определённую пористую структуру. Размер пор может колебаться в широком диапазоне: от нескольких нанометров (микропористость) до сотен нанометров (макропористость).

Как было отмечено, при адсорбции из растворов на поверхности адсорбентов могут адсорбироваться как растворённые вещества, так и растворитель. Вполне очевидно, что чем слабее с адсорбентом взаимодействует растворитель, тем легче происходит адсорбция раство-

рённых веществ. Поэтому для адсорбции из растворов в полярных растворителях (например, в воде) целесообразно применять АУ, а силикагель — из неполярных.

Опытные данные дают основание рассматривать адсорбцию, как процесс, обратный растворению; чем меньше растворимость вещества в данном растворителе, тем лучше оно адсорбируется. Например, при адсорбции ПАВ, принадлежащих одному гомологическому ряду, из водных растворов на крупнопористом АУ соблюдается *правило Траубе*: каждый последующий член гомологического ряда хуже растворяется, чем предыдущий, но лучше адсорбируется.

Академиком П. А. Ребиндером сформулировано правило уравнивания полярностей, в соответствии с которым на поверхности раздела адсорбируется компонент, полярность которого является промежуточной между полярностями фаз. Полярность фаз предложено оценивать величиной диэлектрической проницаемости.

При адсорбции микропористыми адсорбентами важную роль играет стерический фактор: хорошо адсорбируются вещества, молекулы которых способны проникать в поры адсорбента.

**АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ** — материал с развитой пористостью, на 87–97% состоящий из углерода.

По результатам многочисленных исследований академиком М. М. Дубининым предложено поры адсорбентов делить на три группы по величине эффективного радиуса. Микропорами называют поры радиусом менее 1,5 нм, переходными — поры радиусом от 1,5 до 100 нм, а макропорами — поры, размер которых больше 100 нм.

Активированные угли хорошо адсорбируют неполярные вещества. Они широко применяются при очистке воздуха от вредных и ядовитых газов, при улавливании паров летучих растворителей с целью их рекуперации, при очистке водных растворов в процессе производства различных веществ, при очистке питьевой воды и т. д.

**АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ПОВЕРХНОСТИ АДсорбЕНТОВ** — участки поверхности, на которых происходит адсорбция. Активными центрами поверхности могут быть шероховатости, выступы и впадины, активные грани, точечные дефекты, дислокации, обуславливающие несовершенство поверхностей.

Выступы на шероховатой поверхности, рёбра, углы и вершины многогранников несут атомы с меньшим числом соседей, обладающие большим числом ненасыщенных химических связей, большей локальной поверхностной энергией. Это — центры хемосорбции; наоборот, действие межмолекулярных сил (не образующих химической связи) возрастает с увеличением молекулярного окружения, и центры



физической адсорбции располагаются в основном во впадинах, трещинах, зазорах, капиллярах. Активными центрами могут быть поверхностные функциональные группы различной природы, образующиеся при получении адсорбентов. Например, активными центрами на поверхности силикагеля (геля кремниевой кислоты ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )) являются группы  $-\text{OH}$ . На таких активных центрах может происходить адсорбция молекул, содержащих сильно электроотрицательные атомы (F, O, N, S), за счёт образования водородной связи между ними и атомами водорода активных центров.

**АЭРОЗОЛИ** — дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой. Дисперсная фаза может быть жидкой (туманы) или твёрдой (дымы, пыли, порошки). Атмосфера крупных городов представляет собой аэрозоль, в дисперсной фазе которого содержатся вещества в различном агрегатном состоянии. Аэрозоль подобного типа называют смогом. Он образуется при взаимодействии природного тумана и газообразных выбросов из труб промышленных предприятий.

Туманы состоят из капелек жидкости, образующихся при конденсации пара или распылении жидкости. Конденсация происходит только в пересыщенном паре, т. е. в паре, имеющем давление  $P_r$ , большее давления пара над плоской поверхностью  $P_s$ . Степень пересыщения, т. е.  $P_r/P_s$ , определяет размер *равновесного зародыша* новой фазы и затраты энергии на его образование. Примером образования конденсационного аэрозоля может служить возникновение облаков при подъёме теплого влажного воздуха в холодные верхние слои атмосферы. Природные туманы содержат сравнительно крупные частицы радиусом до 5 мкм; счётная концентрация их обычно невелика.

Движение частиц аэрозолей под действием силы тяжести (*седиментацию*) можно рассматривать как движение в сплошной среде, если размер частиц существенно превышает длину свободного пробега молекул газа:

$$l = (\pi r_m^2 N_A C)^{-1}, \quad (1)$$

где  $r_m$  — радиус молекул газа;  $C$  — концентрация газа.

Скорость седиментации таких частиц можно рассчитать по формуле Стокса:

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

где  $r$  — радиус частиц;  $\rho$  и  $\rho_0$  — плотность частиц и среды;  $\eta$  — вязкость среды.

Если размер частиц соизмерим с длиной свободного пробега молекул газа, необходимо внести поправку в формулу Стокса:

$$u = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \cdot \left(1 + 2A \frac{l}{r}\right), \quad (3)$$

где  $A$  — константа, близкая к 1.

Частицы аэрозолей, кроме направленного движения, вызванного силой тяжести, совершают хаотическое *броуновское движение*.

Частицы природных (атмосферных) аэрозолей заряжаются в результате адсорбции атмосферных ионов, образующихся под действием космических лучей. Адсорбционными силами являются, по видимому, «силы изображения». Диэлектрическая проницаемость частиц всегда выше диэлектрической проницаемости газообразной среды. Поэтому «силы изображения» являются силами притяжения.

Частицы аэрозолей, образующихся при распылении жидкостей, заряжаются в результате флуктуаций концентрации ионов различного знака в микрообъёмах растворов электролитов. Другими словами, заряд зависит от числа анионов и катионов, находящихся в капле в момент её отделения от жидкости.

Если в частицах аэрозоля присутствуют ионы преимущественно одного знака, то такой аэрозоль называют униполярно заряженным. Биполярно заряженным называют аэрозоль, частицы которого содержат в равном количестве ионы разного знака.

При седиментации и броуновском движении частицы аэрозолей сталкиваются. Поэтому в аэрозолях с той или иной скоростью происходит коагуляция. Скорость коагуляции незаряженных частиц можно рассчитать по теории *быстрой коагуляции* Смолуховского, в соответствии с которой скорость уменьшения счётной концентрации (количества частиц в единице объёма) пропорциональна квадрату концентрации частиц:

$$\frac{dn}{dt} = -kn^2, \quad (4)$$

где  $k$  — константа скорости коагуляции.

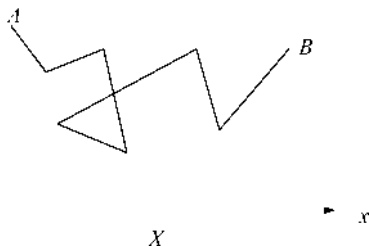
Как показывает решение уравнения (4), счётная концентрация убывает по следующему закону:

$$1/n = 1/n_0 + k \cdot t. \quad (5)$$

Если размер частиц соизмерим с длиной свободного пробега молекул газа, в константу  $k$  необходимо внести поправку, аналогичную той, которая введена в формулу Стокса (3).

В полидисперсных аэрозолях может происходить *ортокинетическая* коагуляция. Под действием силы тяжести крупные частицы движутся быстрее мелких, что увеличивает вероятность слипания частиц. Этот вид коагуляции может играть важную роль в природных облаках и туманах.

**БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ** — хаотическое движение частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной дисперсионной среде, обнаруженное английским ботаником Р. Броуном. Это движение связано с тепловым движением молекул дисперсионной среды. Молекулы жидкости, совершая тепловое движение, ударяются о поверхность частицы и передают ей частично или полностью свою кинетическую энергию. Достаточно крупная частица получает одновременно много ударов, которые взаимно компенсируются, и она практически неподвижна. Для достаточно мелких частиц довольно велика вероятность того, что удары не будут равномерно распределены и поэтому импульс, полученный частицей с одной стороны, не будет скомпенсирован импульсом, полученным с другой стороны. Поэтому частица будет смещаться на некоторое расстояние. Направление движения и скорость частицы постоянно изменяются. Наглядное представление о характере броуновского движения даёт показанная на рисунке 1 траектория движения, построенная соединением прямыми линиями координат частицы через равные интервалы времени.



**Рис. 1**

*Траектория броуновского движения частицы*

Проекция пути, пройденного частицей за некоторый отрезок времени, на произвольно выбранную ось  $x$  называется сдвигом частицы. Интенсивность броуновского движения характеризуют величиной среднего сдвига  $X$ , представляющего собой среднеквадратичное значение сдвига частицы за некоторый интервал времени:

$$X = \sqrt{\frac{X_1^2 + X_2^2 + \dots + X_n^2}{n}}. \quad (1)$$

В теории броуновского движения, созданной Эйнштейном и независимо от него Смолуховским, показано, что средний сдвиг равен

$$X = \sqrt{\frac{kT\tau}{3\pi\eta r}}, \quad (2)$$

где  $k$  — константа Больцмана;  $\eta$  — вязкость среды;  $\tau$  — время;  $r$  — радиус частицы.

Экспериментальная проверка теории броуновского движения, проведённая Перреном, Сведбергом и другими, подтвердила теорию. Перрен с помощью микроскопа наблюдал броуновское движение частицы и отмечал её положение через равные промежутки времени. Объектом наблюдений служила водная суспензия гуммигута, частицы которой имели сферическую форму. Определив величину среднего сдвига, Перрен по формуле (2) вычислил константу Больцмана  $k$  и по ней и газовой постоянной  $R$  — число Авогадро  $N_A = R/k$ . Полученное значение  $6,5 \cdot 10^{23} \text{ (моль)}^{-1}$  оказалось очень близко к значению  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ (моль)}^{-1}$ , полученному другими методами.

Как видно из формулы (2), величина среднего сдвига обратно пропорциональна радиусу частиц. Оценка  $X$  показывает, что частицы радиусом с  $r = 10^{-9}$  м за  $\tau = 1$  с смещаются в водной среде ( $\eta = 10^{-3}$  Па·с) на расстояние  $X = 10^{-5}$  м, а для частиц грубодисперсных систем (при  $r = 10^{-5}$  м)  $X \approx 10^{-7}$  м. Таким образом, броуновское движение следует учитывать при изучении поведения частиц, прежде всего в высокодисперсных системах.

Участвующие в броуновском движении частицы, как и молекулы газа, имеют различную кинетическую энергию. Максвелловское распределение молекул газа по кинетическим энергиям применимо и к броуновским частицам. В соответствии с этим распределением, как известно, среднекинетическая энергия равна  $3/2 kT$ , а максимальная кинетическая энергия частиц оценивается величиной  $10\text{--}15 kT$ . Несмотря на эту общность, имеется существенное отличие теплового движения частиц от теплового движения молекул газа. Оно заключается в том, что кинетическая энергия молекул газа изменяется только при столкновениях с другими молекулами, а энергия каждой броуновской частицы изменяется во времени даже при отсутствии столкновений с другими частицами.

**ВАНДЕРВААЛЬСОВЫ СИЛЫ** — понятие, объединяющее три вида межмолекулярного взаимодействия: ориентационного, индукционного, дисперсионного. Ориентационное взаимодействие характерно для молекул полярных веществ. Молекулы полярных веществ содержат

сильно электроотрицательные атомы (F, O, N, Cl, S), которые образуют с другими атомами молекулы полярную химическую связь. Поэтому такая молекула представляет собой систему двух противоположных по знаку и одинаковых по величине зарядов, удалённых на некоторое расстояние друг от друга, называемую электрическим диполем. Электрические свойства таких молекул характеризуют величиной дипольного момента  $p = q \cdot l$  ( $l$  — расстояние между зарядами величиной  $q$ ). У молекул неполярных веществ дипольный момент равен нулю.

Ориентационное взаимодействие представляет собой электростатическое взаимодействие зарядов дипольных молекул. Энергия ориентационного взаимодействия  $U_1$  может иметь разный знак в зависимости от ориентации диполей. В газовой фазе, где молекулы почти свободно вращаются, наиболее вероятны такие взаимные ориентации диполей, которые соответствуют их притяжению. При этом средняя энергия взаимодействия равна

$$U_1 = -\frac{2p_1^2 p_2^2}{3kT} \cdot \frac{1}{r^6}. \quad (1)$$

Энергия ориентационного взаимодействия оценивается величиной 15 кДж/моль.

Вторая составляющая межмолекулярных сил, называемая индукционной, характеризует взаимодействие неполярной молекулы и полярной. Постоянный диполь полярной молекулы своим электрическим полем поляризует (нарушает симметричное распределение зарядов) неполярную молекулу. В результате поляризации молекула приобретает дипольный момент. Взаимодействие постоянного диполя и наведенного и называют индукционным. Энергию индукционного взаимодействия можно рассчитать по формуле следующего вида:

$$U_2 = -\frac{p_1^2 \alpha_2 + p_2^2 \alpha_1}{r^6}, \quad (2)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — поляризуемости молекул (в м<sup>3</sup>).

Поляризуемостью называется коэффициент пропорциональности между наведённым дипольным моментом  $d$  и напряженностью электрического поля  $E$ , вызвавшего поляризацию молекулы:

$$d = \epsilon_0 \alpha E.$$

Энергия поляризационного взаимодействия оценивается величиной в 4 кДж/моль.

Взаимодействие неполярных молекул, называемое дисперсионным, объясняется взаимодействием так называемых мгновенных ди-

полей, возникающих в молекулах в результате флуктуаций (отклонения от среднего значения) электронной плотности атомов. Энергию дисперсионного взаимодействия можно рассчитать по поляризуемости  $\alpha$  и потенциалу ионизации  $I$  взаимодействующих молекул:

$$U_3 = -\frac{3 \alpha \alpha_2}{2r^6} \cdot \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}. \quad (3)$$

Энергия дисперсионного взаимодействия имеет порядок 4 кДж/моль.

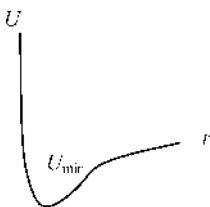
Взаимодействие молекул полярных веществ определяется всеми составляющими, а неполярных — только дисперсионной.

При изучении взаимодействия молекул следует учитывать, кроме сил притяжения, силы отталкивания, возникающие при сближении молекул на расстояния, равные и меньшие их диаметра. На таких расстояниях происходит перекрытие электронных оболочек. Энергию отталкивания можно рассчитать по следующей формуле:

$$U_{от} = \frac{B}{r^{12}}, \quad (4)$$

где  $B$  — константа.

График зависимости суммарной энергии взаимодействия молекул, называемый потенциальной кривой, имеет вид, показанный на рисунке 1.



**Рис. 1**

*Потенциальная кривая межмолекулярного взаимодействия*

Глубина минимума на потенциальной кривой определяет, в частности, агрегатное состояние вещества. Если глубина минимума существенно превышает энергию теплового движения, вещество будет находиться в жидком (или твердом) агрегатном состоянии. Газообразному состоянию характерно противоположное соотношение энергии теплового движения молекул и глубины потенциальной ямы.

При анализе взаимодействия молекул на основании потенциальной кривой необходимо помнить, что энергия взаимодействия и сила взаимодействия  $F$  связаны следующим образом:

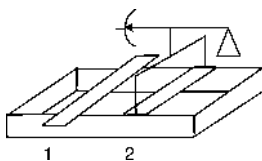
$$F = -\frac{dU}{dr}. \quad (5)$$

Поэтому на расстояниях, меньших координаты минимума, между молекулами действуют силы отталкивания, а на больших — силы притяжения. На расстоянии, соответствующем минимуму энергии,  $F = 0$ .

**ВЕСЫ ЛЕНГМЮРА** — установка, используемая при изучении свойств поверхностных плёнок нерастворимых ПАВ.

Опытным путём было установлено, что если на поверхность воды нанести небольшое количество какой-либо нерастворимой в воде жидкости, происходит её растекание по поверхности и уменьшение поверхностного натяжения, как и при адсорбции ПАВ.

Ленгмюром было высказано предположение, что свойства таким способом образованных поверхностных плёнок жидкостей подобны свойствам адсорбционных слоёв. Изучение свойств тонких плёнок нерастворимых ПАВ было проведено на установке, получившей название весов Ленгмюра. Эта установка состояла из металлической кюветы прямоугольной формы с отшлифованными краями (рис. 1). Её поверхность покрывалась слоем парафина. В кювету заливалась вода и на её поверхность помещались две бумажные пластинки пропитанные парафином. Одна из них (под номером 2) была связана с чувствительным динамометром. Перемещением второй пластинки (под номером 1) изменялась площадь поверхности воды, на которую наносилось поверхностно-активное вещество.



**Рис. 1**

*Схема весов Ленгмюра*

В опытах Ленгмюра ПАВ на поверхность воды наносили в виде раствора в легко летучем растворителе. После его испарения на поверхности воды оставалось контролируемое количество ПАВ. По этим данным рассчитывалось количество ПАВ на единицу поверхности.

При нанесении ПАВ на поверхность воды между пластинами 1 и 2 динамометр свидетельствовал о механическом воздействии на пластину 2. Оно вызвано различным воздействием поверхностных молекул, расположенных по разные стороны от пластины 2. Суммарную силу, действующую на единицу длины ( $l$ ) пластины 2, называют

поверхностным давлением. Будем обозначать его буквой  $\pi$ . Предположим, что под действием поверхностного давления пластина 2 сместилась на расстояние  $dx$ . Совершенная при этом работа равна  $dW = \pi dx$ . Эту же работу можно рассчитать, пользуясь термодинамическим определением поверхностного натяжения. При смещении пластины на величину  $dx$  уменьшается поверхность воды, покрытой некоторым количеством поверхностно-активного вещества, и увеличивается на ту же величину  $ldx$  поверхность чистой воды. Поэтому  $dW = (\sigma_0 - \sigma) \cdot ldx$ . Приравнявая два полученных выражения работы, получаем:  $\pi = \sigma_0 - \sigma$ .

Было установлено, что при изменении площади, на которой располагалось ПАВ, изменялось поверхностное натяжение и поверхностное давление. Анализ зависимости поверхностного давления от площади  $S$ , на которой находятся молекулы ПАВ (поверхностной концентрации), позволил сделать вывод о том, что мономолекулярные плёнки нерастворимых ПАВ могут находиться в трёх двумерных агрегатных состояниях.

Двухмерный газ образуется при малых поверхностных концентрациях. Как известно, состояние трехмерного газа характеризуется тремя параметрами  $T$ ,  $V$  и  $P$ . Для двухмерного газа аналогами этих параметров являются  $S$  — площадь, на которой расположены молекулы ПАВ, и  $\pi$  — поверхностное давление. Известно, что для трёхмерного идеального газа характерно соотношение, называемое уравнением Менделеева — Клапейрона.

Рассмотрим, как связаны между собой  $\pi$ ,  $S$  и  $T$ . Допустим, что концентрация ПАВ мала и к поверхностному слою применимы уравнения Гиббса и Шишковского:

$$\Gamma \equiv \frac{N^s}{S} = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad \text{и} \quad \sigma_0 - \sigma \equiv \pi = B \ln(1 + AC).$$

При  $AC \ll 1$ ,  $\ln(1 + AC) \approx AC$ . Поэтому  $\pi = BAC$ ,  $\frac{d\sigma}{dC} = -\frac{d\pi}{dC} = BA$ .

Подставляя полученные выражения в уравнение Гиббса, получим уравнение состояния идеального двухмерного газа:

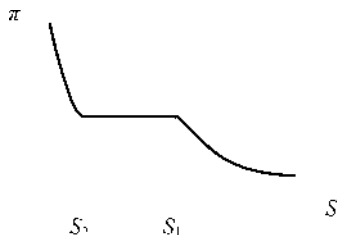
$$\pi \cdot S = N^s \cdot RT, \tag{1}$$

При высокой поверхностной концентрации, как и у трёхмерного газа, наблюдаются отклонения от уравнения (1). Оказалось, что уравнение состояния реального двухмерного газа при учёте размера молекул и их взаимодействия друг с другом (как и в известной теории Ван-дер-Ваальса) имеет следующий вид:



$$\left(\pi + \frac{a}{S^2}\right)(S - b) = N^S RT. \quad (2)$$

Экспериментальные данные, представленные в координатах  $\pi = f(S)$ , свидетельствуют о том, что в двухмерном газе некоторых ПАВ при  $S = S_1$  создаются критические условия и происходит двухмерный фазовый переход — двухмерная конденсация (рис. 2). Образование двухмерной жидкости происходит при постоянном давлении, и при  $S = S_2$  весь двухмерный пар переходит в жидкость. На основании предположения о том, что двухмерной жидкости характерна плотная упаковка молекул, проведены расчёты площади  $S_0$ , занимаемой одной молекулой ПАВ. Расчёты показали, что  $S_0 = S_2 / n$  ( $n$  — количество молекул на поверхности площадью  $S_2$ ) близка к площади поперечного сечения полярной группы ПАВ и одинакова для всех членов гомологического ряда этих ПАВ. Результаты этих расчётов позволили сделать вывод о том, что в насыщенном мономолекулярном слое молекулы ПАВ ориентированы перпендикулярно поверхности.



**Рис. 2**

*Иллюстрация двухмерной конденсации*

Для конденсированных плёнок характерно как жидкое, так и твёрдое состояние. Этот вывод был сделан при анализе результатов изучения реологических свойств мономолекулярных слоёв. При изучении поведения монослоёв ПАВ с большим неполярным радикалом (более 24 атомов углерода) было обнаружено, что течение таких плёнок начинается только по достижении критического напряжения сдвига. При меньших напряжениях они только деформируются, как и трёхмерные твёрдые тела.

**ВМС** — аббревиатура (сокращение) названия высокомолекулярных соединений. К высокомолекулярным соединениям относятся вещества, имеющие молекулярную массу более  $10^4$  кг/кмоль. Они образуются по реакциям полимеризации или поликонденсации. В этих реакциях, являющихся цепными химическими реакциями, низкомолекуляр-

ные вещества (мономеры) объединяются в полимолекулярные структуры обычно цепочечного строения — макромолекулы. Большая молекулярная масса ВМС является причиной своеобразного соотношения поперечного размера молекул и их длины: длина цепочки в сотни и более раз превышает молекулярного порядка поперечный размер. Такие нитеобразные молекулы за счёт энергии теплового движения могут изменять свою форму, т. е. обладают гибкостью. У большинства ВМС изменение формы происходит в результате вращения отдельных частей макромолекулы относительно связи  $C-C$  ( $\sigma$ -связи). При таком вращении изменяются расстояния между атомами, составляющими макромолекулу, и, как следствие, изменяется её потенциальная энергия. Поэтому для осуществления вращательного движения звеньев необходимо затратить энергию, равную разности потенциальных энергий макромолекулы в двух крайних энергетических состояниях. Эту разность энергий  $\Delta U$  называют потенциальным барьером вращения. Соотношение  $\Delta U$  и энергии теплового движения  $E$  (среднее значение  $E = 1,5 \cdot kT$ , где  $k$  — константа Больцмана) определяет гибкость и форму макромолекул. Если потенциальный барьер больше энергии теплового движения, вращательное движение звеньев затруднено и макромолекула ведёт себя как жёсткая палочка. Если  $\Delta U < kT$  — происходит вращательное движение; макромолекула обладает гибкостью и может изменять свою форму. Наиболее гибкими являются макромолекулы, основой которых является цепочка углеводородов. Взаимодействие метиленовых ( $-CH_2-$ ) группировок невелико, поэтому невелик и потенциальный барьер. Примером таких полимеров является каучук (природный и синтетический). Наличие в макромолекуле полярных группировок ( $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NO_2$  и др.) делает макромолекулу менее гибкой, так как взаимодействие между этими группировками повышает потенциальный барьер. К сравнительно малогибким относятся целлюлоза, поливинилхлорид, полиакрилонитрил.

Изменение формы макромолекул под влиянием теплового движения называют конформационным превращением. Эти формы макромолекулы, переходящие друг в друга без разрыва химической связи, называют конформациями.

При изучении ВМС и их растворов методами термодинамики конформация макромолекул рассматривается как микросостояние, определяющее макросостояние и, в соответствии с формулой Больцмана, энтропию системы:  $S = k \ln W_T$ .

Макросостояния системы — это те состояния, которые определяются посредством термодинамических параметров (температуры, давления и объема). Микросостояния — это состояния, задаваемые с помощью молекулярных параметров, принятых в статистической термодинамике, — координат и импульсов.

Термодинамическая вероятность состояния системы  $W_T$  представляет собой отношение математической вероятности данного состояния  $W < 1$  к математической вероятности нормального состояния  $W_0$  такого, в котором все микросостояния молекул имеют одинаковые координаты и импульсы. Ввиду того, что  $W_0 \rightarrow 0$ , термодинамическая вероятность больше единицы и может быть у гибких макромолекул очень большой.

Растворы ВМС долгое время считались гетерогенными системами, хотя веских оснований для таких суждений не имелось. В основном эта точка зрения основывалась на некотором, чисто внешнем, сходстве этих систем с коллоидными растворами. Действительно, в поведении этих систем, на первый взгляд, можно обнаружить много общего.

1. Растворы ВМС и коллоидные обладают заметной мутностью — происходит светорассеяние.

2. В этих системах мала скорость диффузии.

3. Частицы тех и других растворов не проходят через полупроницаемые перегородки (мембраны), применяемые, например, при изучении осмоса.

4. И те и другие системы чувствительны к добавлению электролитов.

5. При высоких концентрациях эти растворы имеют высокую вязкость либо вообще теряют текучесть. Растворы ВМС, потерявшие текучесть, называют студнями.

При более детальном исследовании этих систем выявлено некоторое отличие полимерных систем от коллоидных. Наиболее резко они проявляются при действии электролитов. Так, *порог коагуляции* при  $z = 1$  для типичных коллоидных растворов имеет порядок нескольких десятков ммоль/л. Из раствора ВМС растворенное вещество выпадает в осадок при концентрации такого же электролита, равной нескольким моль/л.

При действии электролитов на растворы ВМС не наблюдается четко выраженного влияния зарядового числа ионов ( $z$ ), которое типично коллоидным растворам. В ряду ионов щелочных металлов концентрация, при которой растворенное вещество выпадает в осадок

из раствора ВМС, уменьшается от  $\text{Cs}^+$  к  $\text{Li}^+$ . Порог коагуляции типичных коллоидных растворов убывает в противоположном направлении, от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$ .

В начале XX в. были опубликованы работы, в которых доказывалось, что растворы белков, относящихся к ВМС, являются истинными растворами.

Рассмотрим основные опытные данные, свидетельствующие о способности высокомолекулярных веществ образовывать истинные растворы. Как известно, основными признаками молекулярных или истинных растворов являются следующие:

- 1) самопроизвольность образования;
- 2) однофазность или гомогенность;
- 3) термодинамическая устойчивость.

Рассмотрим эти признаки подробнее. Как известно, все самопроизвольные процессы, к числу которых мы намерены отнести растворение ВМС, сопровождаются уменьшением свободной энергии, т. е. при  $p = \text{const}$   $\Delta G < 0$ .

В соответствии с термодинамикой:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1)$$

Знак  $\Delta G$  зависит от знаков  $\Delta H$  и  $\Delta S$  и соотношения между  $\Delta H$  (энергетического члена) и  $T\Delta S$  (энтропийного).

Изменением энтропии при смешении двух компонентов называется разность между энтропией раствора и суммой энтропий чистых компонентов до смешения. Идеальная энтропия смешения, рассчитываемая как энтропия смешения двух идеальных газов, может быть рассчитана по формуле Гиббса:

$$\Delta S_{\text{ид}} = -R(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2), \quad (2)$$

где  $n_i$  — число молей компонента;  $N_i$  — молярная доля компонента.

Так как  $N_i < 1$ ,  $\ln N_i < 0$ , при смешении двух компонентов энтропия всегда возрастает;  $\Delta S_{\text{ид}} > 0$ . Таким образом, энтропийный член уравнения (1) всегда положителен;  $T\Delta S > 0$ .

Изменение энтальпии, равное интегральной теплоте растворения  $Q$  с обратным знаком ( $\Delta H = -Q$ ), может быть самым различным:  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta H > 0$  и  $\Delta H = 0$ .

При растворении любого вещества происходит разрыв связей между молекулами этого вещества, а также между молекулами растворителя. Разрыв связей требует затрат энергии, поэтому растворение многих веществ сопровождается поглощением тепла. При растворении, кроме разрыва связей, происходит образование новых свя-

зей (между молекулами растворяемого вещества и молекулами растворителя). Это явление называют сольватацией (гидратацией в водных растворах). При образовании связи тепло выделяется. Таким образом, в общем случае тепло при растворении будет выделяться, если затраты энергии на разрыв связей будут меньше выделяемой энергии (в виде тепла) при сольватации. Выделение тепла наиболее характерно растворению полярных полимеров в полярных растворителях. Например, растворению поливинилового спирта и целлюлозы в воде. При растворении полимера в его гидрированном мономере (поливинилацетат в этилацетате) тепловой эффект равен нулю. Растворение натурального каучука в бензоле сопровождается поглощением тепла.

Из уравнения (1) следует, что при растворении, сопровождающемся выделением тепла или нулевым тепловым эффектом,  $\Delta G < 0$  ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ).

Если растворение ВМС сопровождается поглощением тепла, т. е.  $\Delta H > 0$ , для того, чтобы процесс протекал самопроизвольно, необходимо, чтобы соблюдалось следующее неравенство

$$|T\Delta S| > |\Delta H|. \quad (3)$$

Из неравенства (3) следует, что при температурах, больших некоторой критической температуры, определяемой из условия  $T_{кр} = \left| \frac{\Delta H}{\Delta S} \right|$ , оно соблюдается. Иными словами, при  $T > T_{кр}$  процесс может протекать самопроизвольно и в этом случае.

Первые оценки  $T_{кр}$  по  $\Delta H$ , измеренной экспериментально, и  $\Delta S_{ид}$ , рассчитанной по формуле (2), показали, что  $T_{кр}$  имеет явно не реальные значения. В ряде случаев расчёты давали  $T_{кр}$  намного большую температуру кипения растворителя. Результаты такого рода расчётов некоторое время позволяли считать, что к процессу растворения полимеров неприменимо второе начало термодинамики (формула (1)). Однако эти выводы сделаны на основании формулы (2), неприменимой к полимерам. Оценка  $T_{кр}$  с учётом конформационной энтропии даёт вполне разумные значения.

Таким образом, и при  $\Delta H > 0$  растворение идёт самопроизвольно за счёт энтропийного члена.

Основным признаком термодинамической устойчивости растворов ВМС является их подчинение правилу фаз Гиббса — основному закону гетерогенного равновесия:

$$n = k - f + 2, \quad (4)$$

где  $n$  — число степеней свободы системы (количество термодинамических параметров системы, которые можно изменять, не нарушая равновесия системы);  $k$  — число компонентов;  $f$  — число фаз.

Выражение (4) вытекает из условия трёх видов равновесия гетерогенной системы — термического, механического и химического. Термическое равновесие обеспечивается равенством температуры во всех фазах системы, механическое — равенством давлений, а химическое — равенством химических потенциалов каждого компонента во всех фазах.

Изучение растворов различных ВМС показало, что к ним применимо *правило фаз Гиббса*. Итак, растворы ВМС образуются самопроизвольно; они термодинамически устойчивы, т. е. являются истинными растворами, в которых диспергирование проведено до молекул.

**ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ** — связь типа  $X-H \cdots Y$ , в которой центральный атом  $H$ , соединенный ковалентной связью с электроотрицательным атомом  $X$  ( $F, O, N, Cl, S$ ) одной молекулы, образует дополнительную связь с электроотрицательным атомом  $Y$  другой молекулы. При этом атом  $H$  совершает колебательное движение как вдоль линии связи, так и в поперечном направлении. Любой вид этих атомных колебаний или их комбинация будут приводить к дисперсионному взаимодействию осциллирующих диполей, подобно мгновенным диполям *дисперсионного* взаимодействия. Энергия водородной связи велика из-за большой амплитуды атомных колебаний и убывает с расстоянием обратно пропорционально третьей степени расстояния.

Водородная связь между молекулами воды ответственна за необычные свойства этой жидкости.

**ВТОРИЧНЫЙ МИНИМУМ** — минимум энергии на потенциальной кривой взаимодействия частиц в области больших расстояний. Вторичный минимум образуется в связи с тем, что *силы отталкивания* (например, электростатические) уменьшаются с расстоянием быстрее *сил молекулярного притяжения*. Для крупных частиц ( $\sim 1$  мкм) вторичный минимум может быть соизмерим с энергией теплового движения частиц. В этом случае при столкновении частицы фиксируются относительно друг друга на расстоянии, равном координате вторичного минимума. Этот вид взаимодействия частиц называется *дальней коагуляцией* или коагуляцией во вторичном минимуме.

**ВЯЗКОСТЬ ДИНАМИЧЕСКАЯ** ( $\eta$ ) — коэффициент пропорциональности между напряжением сдвига  $\tau$  и скоростью сдвига  $\frac{d\gamma}{dt} = \gamma'$  в законе внутреннего трения Ньютона:

$$\tau = \eta \gamma'. \quad (1)$$

Вязкость  $\eta$  равна напряжению сдвига, обеспечивающему скорость сдвига, равную  $1 \text{ с}^{-1}$ .

Формула Ньютона применима при ламинарном режиме течения.

В некоторых случаях удобнее пользоваться другой формой уравнения Ньютона:

$$F = S\eta \cdot \frac{du}{dx}, \quad (2)$$

где  $F$  — сила трения;  $S$  — площадь трущихся слоёв;  $u$  — линейная скорость жидкости;  $\frac{du}{dx}$  — градиент скорости;  $x$  — координата, отсчитанная по нормали к вектору скорости.

Из формулы (2) следует, что отдельные слои жидкости при тчении перемещаются с разной скоростью. Поэтому течение сопровождается разрывом и восстановлением межмолекулярных связей. На разрыв связей расходуется энергия внешних сил. Она выделяется в виде тепла при образовании новых связей. Динамическая вязкость характеризует количество тепла, которое накапливается в единице объёма жидкости в единицу времени.

Наиболее простым прибором для измерения вязкости является капиллярный вискозиметр, основным элементом которого является цилиндрический капилляр. В капилляре цилиндрической формы линейная скорость  $u$  зависит от координаты точки  $x$ , отсчитанной по нормали к оси цилиндра. Зависимость  $u = f(x)$  можно установить, основываясь на законе Ньютона.

В цилиндрическом капилляре радиусом  $r$  и длиной  $L$  выделим соосный с капилляром объём жидкости цилиндрической формы, радиусом  $x$  и длиной  $dy$  (ось  $y$  совпадает с осью капилляра). Предположим, что движение выделенной жидкости происходит под действием разности давлений между концами капилляра. При равномерном движении сила, вызывающая движение, уравновешена силой трения:

$$\pi x^2 dP + 2\pi x dy \eta \frac{du}{dx} = 0.$$

Из этого выражения следует, что

$$\frac{1}{x} \cdot \frac{du}{dx} = -\frac{1}{2\eta} \cdot \frac{dP}{dy}. \quad (3)$$

Правая часть уравнения (3) не зависит от  $x$ . Поэтому, обозначив её буквой  $A$ , можно разделить переменные в (3) и найти зависимость  $u$  от  $x$ . В результате отмеченных преобразований получим

$$u = \frac{x^2}{2} A + B.$$

Постоянную интегрирования  $B$  находим из следующего граничного условия: при  $x = r$   $u = 0$ . Поэтому  $B = -Ar^2 / 2$ . Окончательно получаем

$$u = \frac{P}{4\eta L} (r^2 - x^2). \quad (4)$$

Таким образом, линейная скорость движения жидкости в цилиндрическом капилляре максимальна вдоль оси и равна нулю на стенках капилляра (рис. 1).



**Рис. 1**

*Изменение линейной скорости движения ньютоновской жидкости в цилиндрическом капилляре*

Формула (4) позволяет рассчитать объёмную скорость (в м<sup>3</sup>/с) течения жидкости в капилляре капиллярного вискозиметра при заданном перепаде давления между концами капилляра. Количество жидкости  $dV$ , которое переносится в цилиндрическом слое радиусом  $x$  и толщиной  $dx$ :

$$dV = u 2\pi x dx = \frac{\pi P}{2\eta L} (r^2 x dx - x^2 dx). \quad (5)$$

Интегрирование выражения (5) даёт следующий результат:

$$V = \int_0^r dV = \frac{\pi r^4 P}{8\eta L}. \quad (6)$$



Формула (6) (Гагена — Пуазейля) используется для вычисления вязкости жидкостей по экспериментально измеренной с помощью капиллярного вискозиметра объёмной скорости ( $V$ , м<sup>3</sup>/с) течения жидкостей.

**ВЯЗКОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ.** Реологические свойства коллоидных растворов зависят прежде всего от их агрегативной устойчивости и концентрации.

Разбавленные агрегативно устойчивые коллоидные растворы являются *ньютоновскими* жидкостями. Их вязкость можно рассчитать по формуле Эйнштейна:

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

где  $\eta_0$  — вязкость дисперсионной среды;  $\alpha$  — коэффициент формы частиц, равный 2,5 для частиц сферической формы;  $\varphi$  — объёмная доля дисперсной фазы.

Формула Эйнштейна получена на основе уравнения Ньютона. Поэтому она применима при ламинарном режиме течения. К этому условию необходимо добавить следующее: частицы дисперсной фазы должны быть намного меньше радиуса капилляра вискозиметра, но существенно больше размера молекул дисперсионной среды.

Из формулы (1) следует, что вязкость коллоидного раствора больше вязкости дисперсионной среды. Увеличение вязкости связано с тем, что частицы дисперсной фазы при движении со скоростью потока увлекаются во вращательное движение, на поддержание которого требуется определённая энергия. Кроме того, на частицу действует сила, смещающая её к центру капилляра.

При выводе формулы (1) не учитывалось взаимодействие между частицами. Поэтому формула Эйнштейна справедлива только при низких концентрациях. Учёт гидродинамического взаимодействия показал, что при этом в формулу (1) добавляется слагаемое, пропорциональное квадрату концентрации. Этот результат был получен и чисто эмпирическим путём. С учётом слагаемого, пропорционального квадрату концентрации, зависимость вязкости коллоидного раствора от концентрации имеет следующий вид:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi + \beta\varphi^2). \quad (2)$$

В формуле (2) коэффициент  $\alpha$  принимается равным 2,5, а коэффициент  $\beta$  у разных авторов, как теоретических работ, так и чисто эмпирических исследований, отличается весьма существенно. Формулу (2) легко проверить опытным путём. После простых преобразований ей можно придать следующий вид:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{\varphi} = \alpha + \beta\varphi. \quad (3)$$

В формуле (3)  $\eta_{\text{уд}} = (\eta - \eta_0) / \eta_0$  называется удельной вязкостью, а  $\eta_{\text{уд}} / \varphi$  — приведённой вязкостью.

Из формулы (3) следует, что приведённая вязкость изменяется по линейному закону при изменении концентрации.

В агрегативно неустойчивых коллоидных растворах средней и высокой концентрации в результате взаимодействия частиц происходит явление, называемое *структурированием*. Структурированные коллоидные растворы являются *неньютоновскими* жидкостями.

**ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ.** Формула Эйнштейна нашла применение при определении молекулярной массы полимеров. В этих исследованиях формулу Эйнштейна записывают в следующем виде:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \equiv \eta_{\text{уд}} = \alpha\varphi + \beta\varphi^2. \quad (1)$$

Для глобулярных полимеров объёмную долю полимера можно записать следующим образом:

$$\varphi = \frac{v}{V} = \frac{n}{V} \cdot \frac{4\pi r^3}{3}, \quad (2)$$

где  $v$  — объём полимера;  $V$  — объём раствора;  $n$  — количество молекул полимера, находящихся в объёме  $V$ ;  $r$  — эффективный радиус молекулы полимера.

Если количество молекул полимера поделить на число Авогадро, то получится число молей полимера, а умножив число молей на молекулярную массу полимера, получим количество полимера в массовом выражении. Нетрудно убедиться в том, что намеченные преобразования приводят к следующему результату:

$$\varphi = N_A \cdot \frac{4\pi r^3}{3} \cdot \frac{C}{M}. \quad (3)$$

где  $C$  — концентрация раствора в  $\text{кг/м}^3$ .

С учётом выражения (3) формула (1) примет следующий вид:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = \alpha N_A \frac{4\pi r^3}{3M} + \beta \left( N_A \frac{4\pi r^3}{3M} \right)^2 C. \quad (4)$$

Как следует из формулы (4), величина, стоящая слева от знака равенства и называемая приведённой вязкостью, линейно зависит от концентрации. Начальный коэффициент этой прямой, т. е.

$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} \equiv [\eta] = \alpha N_A \frac{4\pi r^3}{3M}$  при  $C \rightarrow 0$ , называется характеристической вязкостью.

Если считать, что эффективный радиус молекулярного клубка пропорционален  $\sqrt{M}$ , то  $[\eta] \approx \sqrt{M}$ . Опыт показывает, что величина  $[\eta]$  связана с  $M$  уравнением следующего вида:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (5)$$

где  $K$  и  $\alpha$  — константы для данного полимергомологического ряда;  $\alpha$  обычно лежит в диапазоне от 0,6 до 0,8;  $M$  — молекулярная масса.

С целью определения молекулярной массы полимеров измеряется вязкость растворов различных концентраций и по этим данным определяется начальный коэффициент прямой  $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = f(C)$ , равный характеристической вязкости. Молекулярную массу рассчитывают по формуле (5).

**ВЯЗКОСТЬ ЭФФЕКТИВНАЯ** ( $\eta_{\text{эфф}}$ ) — вязкость *неньютоновской* жидкости, рассчитанная на основе экспериментальной зависимости  $\gamma' = f(\tau)$  по закону Ньютона, т. е.

$$\eta_{\text{эфф}} = \tau / \gamma',$$

где  $\tau$  — напряжение сдвига;  $\gamma'$  — скорость сдвига.

Эффективная вязкость зависит от напряжения сдвига.

**ВЯЗКОПЛАСТИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ** — агрегативно неустойчивые коллоидные растворы чаще всего средней или высокой концентрации дисперсной фазы. В результате взаимодействия частиц в этих системах происходит структурирование — образование в объеме дисперсных систем структур, обладающих заметной механической прочностью. Такие структурированные коллоидные растворы нередко теряют свойство, характерное жидкостям, — текучесть. Течение происходит только при напряжениях сдвига, при которых образующаяся структура способна разрушаться.

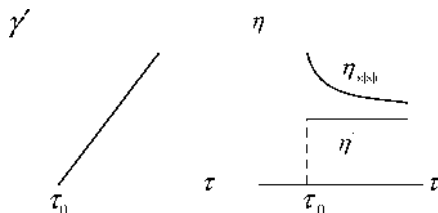
Реологическое поведение таких *неньютоновских* материалов нашло отражение в уравнении Шведова — Бингама:

$$\tau = \tau_0 + \eta^* \cdot \gamma', \quad (1)$$

где  $\tau_0$  — предельное напряжение сдвига;  $\eta^*$  — пластическая вязкость;  $\gamma' = \frac{\partial \gamma}{\partial t}$  — скорость сдвига.

При  $\tau < \tau_0$  материал не течёт, при  $\tau = \tau_0$  структура полностью разрушается и при  $\tau > \tau_0$  происходит течение с постоянной вязкостью.

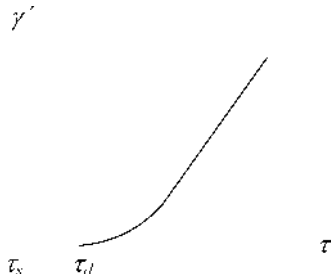
Реологические кривые вязкопластичных материалов, подчиняющихся уравнению (1), имеют вид, изображенный на рисунке 1.



**Рис. 1**

*Реологические кривые идеальных вязкопластичных материалов*

В отношении прочности коагуляционные структуры обычно неоднородны. Поэтому разрушение структуры происходит постепенно. На реологической кривой неоднородность структуры отражается нелинейной областью на зависимости  $\gamma' = f(\tau)$ . Для таких вязкопластичных материалов различают статическое напряжение сдвига  $\tau_s$  и динамическое  $\tau_d$  (рис. 2).



**Рис. 2**

*Реологическая кривая реальных вязкопластичных материалов*

Особенность профиля скоростей в цилиндрическом капилляре вязкопластичного материала заключается в том, что течение как сплошное перемещение происходит только в пристенных слоях материала там, где  $\tau > \tau_0$  (рис. 3). В средней части сечения структура материала не разрушается; материал движется как единое целое, с одинаковой скоростью, так как в этой области  $\tau < \tau_0$ .

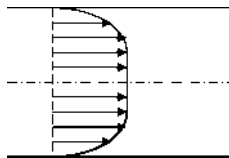


Рис. 3

*Изменение линейной скорости движения вязкопластичного материала через цилиндрический капилляр*

Объёмная скорость течения вязкопластичного материала через цилиндрический капилляр определяется уравнением Букингема:

$$V = \frac{\pi r^4 P}{8\eta^*} \left( 1 - \frac{8\lambda}{3} + \frac{16\lambda^4}{3} \right),$$

где  $r$  и  $L$  — радиус и длина капилляра соответственно;  $P$  — перепад давлений между концами капилляра;  $\lambda = \tau_0 \cdot L / Pr$ .

**ГЕЛЬ** — коллоидный раствор (золь), потерявший текучесть. Процесс перехода золя в гель называют *структурообразованием* или *гелеобразованием*. Этот процесс является следствием коагуляции частиц в агрегативно неустойчивых системах. Если при механическом воздействии гель становится текучим, т. е. переходит в золь, а после прекращения механического воздействия вновь теряет текучесть, то такой гель называют *тиксотропным*. Тиксотропными свойствами обладают коллоидные растворы, структурирование в которых произошло в результате коагуляции во вторичном минимуме. В такой структурированной системе прочность связи между частицами невелика, и её можно разрушить механическим воздействием.

Некоторые гели во времени стареют, что проявляется в постепенном сжатии структуры геля и выделении дисперсионной среды. Это явление называется *синерезисом*.

**ГЕТЕРОГЕННАЯ СИСТЕМА** — система, состоящая из нескольких гомогенных частей (фаз), отделенных друг от друга поверхностью раздела (поверхностным слоем).

**ГЕТЕРОКОАГУЛЯЦИЯ** — слипание разнородных частиц. Теория гетерокоагуляции создана Б. В. Дерягиным. При оценке роли дисперсионных сил Б. В. Дерягиным использовалась теория Е. М. Лифшица.

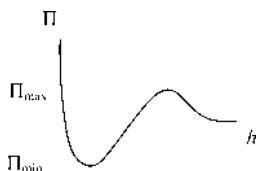
В теории Е. М. Лифшица установлено, что при взаимодействии разнородных частиц константа  $A$ , характеризующая дисперсионное взаимодействие частиц в жидкой дисперсионной среде, может быть разного знака. При  $A > 0$  дисперсионное взаимодействие, как и в случае одинаковых частиц, приводит к притяжению. В этом случае воз-

никновение *силового* или *потенциального барьера*, затрудняющего слипание частиц, возможно только при одинаковом знаке заряда поверхности разнородных частиц. Слипание частиц в таком коллоидном растворе при добавлении электролита может происходить либо за счёт уменьшения потенциала поверхности хотя бы одной из частиц ниже некоторого критического значения (*нейтрализационная коагуляция*), либо по причине сильного уменьшения толщины ДЭС, характеризующей радиус действия электростатических сил отталкивания (*концентрационная коагуляция*). Коагуляция, связанная с уменьшением потенциала, происходит при добавлении неиндифферентного электролита, содержащего ион, способный при специфической адсорбции понижать потенциал плоскости максимального приближения.

В теории гетерокоагуляции показано, что при  $A > 0$  и потенциалах частиц  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , удовлетворяющих условию  $\Phi_1 \gg 1 \gg \Phi_2$  ( $\Phi = zF\varphi / RT$  — безразмерный потенциал), выражение порога нейтрализационной гетерокоагуляции сходно с таковым для дисперсий с одинаковыми частицами. Отличие только в числовом коэффициенте. Величина этого коэффициента свидетельствует о том, что критическая величина потенциала, а следовательно, и порог нейтрализационной коагуляции разнородных частиц, меньше, чем при взаимодействии однородных частиц. Порог концентрационной коагуляции разнородных частиц при  $A > 0$  и  $\Phi_1 > \Phi_2 \gg 1$ , как и при взаимодействии однородных частиц, сильно зависит от зарядового числа иона, вызывающего коагуляцию:

$$C_{кр} \sim 1 / z^6.$$

Дисперсионное взаимодействие разнородных частиц при  $A < 0$  вызывает отталкивание частиц. Если при этом обе частицы сильно одноимённо заряжены, то на всех расстояниях будут преобладать силы отталкивания. Если же потенциал хотя бы одной из частиц относительно невелик или противоположен по знаку потенциалу второй частицы, то зависимость *расклинивающего давления* от расстояния между частицами будет иметь вид, показанный на рисунке 1. В этом случае изменение концентрации электролита будет влиять одновременно и на  $\Pi_{max}$ , и на  $\Pi_{min}$ . Критерий устойчивости, определяемый из условия исчезновения силового барьера ( $\Pi_{max} = 0$ ), как и при взаимодействии однородных частиц, сильно зависит от зарядового числа иона, вызывающего коагуляцию:  $C_{кр} \sim 1 / z^6$ .



**Рис. 1**

*Зависимость суммарного расклинивающего давления ( $\Pi = \Pi_e + \Pi_m$ ) от расстояния между поверхностями частиц пластинчатой формы*

Отличительная особенность поведения разнородных частиц при действии электролитов заключается в том, что коагуляция происходит при  $C < C_{кр}$ .

Если разнородные частицы заряжены разноимённо, то электростатическая и молекулярная составляющие расклинивающего давления меняются ролями: электростатическая составляющая вызывает притяжение частиц, а молекулярная — их отталкивание. При  $\Phi_1 \gg 1$  и  $-\Phi_2 \gg 1$   $C_{кр} \sim 1/z^6$ , но слипание частиц происходит при разбавлении раствора электролита. Такое поведение частиц вызвано увеличением радиуса действия электростатических сил притяжения при уменьшении концентрации электролита. Аналогичного рода аномалия взаимодействия разнородных разноимённо заряженных частиц наблюдается и при  $\Phi_1 \ll 1$  и  $-\Phi_2 \ll 1$ : разбавление раствора электролита вызывает коагуляцию.

**ГИДРОФИЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ** — поверхность, смачиваемая водой.

**ГИДРОФИЛЬНО-ЛИПОФИЛЬНЫЙ БАЛАНС (ГЛБ)** — эмпирический способ сравнительной оценки поверхностно-активных свойств полярной и неполярной групп дифильных молекул ПАВ.

При расчёте чисел ГЛБ каждой группе атомов, входящих в молекулу ПАВ, приписывается определенное групповое число. При сложении этих чисел с учетом количества атомных группировок получают ГЛБ молекулы ПАВ по формуле

$$\text{ГЛБ} = 7 + \sum N_i n_i,$$

где  $N_i$  и  $n_i$  — групповые числа и их количество в молекуле ПАВ соответственно.

При расчетах по этой формуле групповым числам неполярной части молекул приписывается отрицательный знак. Групповые числа некоторых группировок приведены в таблице 1.

Групповые числа ГЛБ

Группировка	–SO <sub>4</sub> Na	–COOK	–COONa	–COOH	–OH
Групповое число ГЛБ	38,7	21,1	19,1	2,1	1,9
Группировка	–O–	–CH <sub>3</sub>	–CH <sub>2</sub> –	=CH–	=C=
Групповое число ГЛБ	1,3	–0,475	–0,475	–0,475	–0,475

Величина ГЛБ позволяет определить область применения ПАВ. ПАВ, имеющие числа ГЛБ от 3 до 6, применяются для получения *обратных эмульсий* (В/М); для получения *прямых эмульсий* (М/В) ГЛБ должно иметь значение от 8 до 16; у смачивателей — от 7 до 9 и у моющих средств — от 13 до 15.

**ГИДРОФОБНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ** — поверхность, не смачиваемая водой.

**ГОМОГЕННАЯ СИСТЕМА** — система, каждый параметр которой имеет одно и то же значение или непрерывно изменяется от точки к точке. Пространственная неоднородность гомогенной системы возникает при внешнем воздействии на неё. После прекращения этого воздействия она становится пространственно однородной.

**ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ (ДЭС)** — поверхностный слой на границе раствора электролита с фазой в твёрдом или жидком агрегатном состоянии. Одной из причин образования ДЭС является различная (избирательная, специфическая) адсорбируемость ионов электролита на границе раздела фаз. Опытным путём установлено, что на поверхности твёрдых тел избирательно адсорбируются те ионы, которые с ионами твёрдого тела образуют трудно растворимые соединения, либо изоморфны этим ионам (*правило Фаянса*). В соответствии с этим правилом на поверхности, например, AgCl избирательно адсорбируются ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Ag}^+$  и др. В результате избирательной адсорбции одного из ионов межфазная поверхность заряжается и около неё возникает электрическое поле.

Одной из задач теории ДЭС является задача нахождения основных параметров электрического поля, возникающего около заряженной поверхности в растворе электролита. Таким параметром электрического поля является электростатический потенциал  $\varphi$ , представляющий собой работу, совершаемую при переносе единичного положительного заряда из бесконечности в некоторую точку электрического поля. Потенциал электрического поля определяет энергию взаимодействия ионов с источником электрического поля. Силовым



параметром электрического поля является напряжённость, характеризующая силу, действующую на единичный положительный заряд.

Разность потенциалов между поверхностью и раствором можно рассчитать, если в растворе присутствуют ионы, входящие в кристаллическую решетку твёрдого тела. В состоянии равновесия химические потенциалы этих ионов в растворе ( $\mu_1$ ) и в кристаллической решётке ( $\mu_2$ ) должны быть одинаковыми:  $\mu_1 = \mu_2$ .

Приравнивая  $\mu_1 = \mu_{01} + RT \cdot \ln C$  и  $\mu_2 = \mu_{02} + zF\varphi_0$ , получаем уравнение Нернста:

$$\varphi_0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C}{C_{\text{тнз}}}, \quad (1)$$

где  $C_{\text{тнз}}$  — концентрация иона, при которой  $\varphi_0 = 0$  (тнз — точка нулевого заряда).

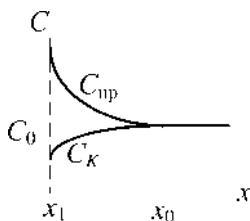
Величину  $C_{\text{тнз}}$  можно определить опытным путём и по формуле Нернста рассчитать потенциал  $\varphi_0$  при заданной концентрации  $C$ .

Рассмотрим, как формируется ДЭС, если на поверхности раздела избирательно адсорбируются, например, катионы. В этом случае поверхность заряжается положительно, и к ней притягиваются анионы. Концентрация этих ионов у поверхности  $C_s$  становится больше, чем в объёме раствора  $C_0$ . Возникший перепад концентраций вызывает диффузию анионов, направленную в область с меньшей концентрацией, т. е. от поверхности в объём раствора. Находящиеся в растворе катионы будут отталкиваться от положительно заряженной поверхности и их концентрация около неё станет меньше, чем в объёме раствора. Поэтому диффузионный поток катионов будет направлен к поверхности. В равновесном состоянии количество ионов, проходящих в единицу времени через площадку в  $1 \text{ м}^2$  за счёт электростатического взаимодействия равно количеству ионов, проходящих в противоположную сторону за счёт диффузии.

Равновесный ДЭС представляет собой систему двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов, удалённых друг от друга на некоторое расстояние. Избирательно адсорбирующиеся ионы называются потенциалопределяющими ионами. Они образуют внутреннюю обкладку ДЭС, которая имеет мономолекулярную толщину и повторяет профиль поверхности. Наружная обкладка ДЭС, состоящая из противоионов и одноимённо заряженных с поверхностью коионов, размыта тепловым движением (диффузией) и имеет толщину  $x_0$ , превышающую размеры ионов.

В теории Гуи — Чепмена — Штерна предполагается, что ионы не являются точечными зарядами, а имеют конечные размеры. По-

этому ДЭС делится на две части: плотную часть толщиной  $x_1$ , определяемой размером ионов, и диффузную (рис. 1), расположенную на расстоянии  $x > x_1$ .



**Рис. 1**

*Изменение концентрации противоионов и коионов в ДЭС*

Центральной задачей теории ДЭС является определение закона, по которому изменяется потенциал электрического поля с расстоянием от заряженной поверхности. Эта задача решается на основе закона Пуассона, который для плоской поверхности имеет следующий вид:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (2)$$

где  $\rho = \sum z_i e C_i$  — объёмная плотность заряда,  $z_i$  — зарядовое число ионов,  $C_i$  — их концентрация,  $e$  — заряд электрона.

Концентрация ионов около заряженной поверхности определяется по формуле Больцмана:

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{ze\varphi}{kT}\right), \quad (3)$$

где  $C_0$  — концентрация ионов на расстоянии, на котором  $\varphi = 0$ .

На расстоянии  $x < x_1$ , т. е. в пространстве между слоем потенциалоопределяющих ионов и наиболее приближенных к поверхности противоионов находятся только молекулы растворителя. Поэтому в этой части ДЭС  $\rho = 0$  и  $\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = 0$ .

Решением этого уравнения является линейная функция следующего вида:

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{\varphi_0 - \varphi_1}{x_1} x = \varphi_0 - E_1 x, \quad (4)$$

где  $E_1$  — напряжённость электрического поля в плотной части ДЭС.

Объёмную плотность заряда на основании формулы Больцмана можно записать в следующем виде:

$$\rho = zeC_0 \left( \exp\left(-\frac{ze\varphi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ze\varphi}{kT}\right) \right) = -2zeC_0 \operatorname{sh}\left(\frac{ze\varphi}{kT}\right), \quad (5)$$

где  $\operatorname{sh} x = (e^x - e^{-x}) / 2$  — гиперболический синус.

Подставляя выражения (5) в уравнение Пуассона (2), получаем дифференциальное уравнение следующего вида:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{2zeC_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \operatorname{sh}\left(\frac{ze\varphi}{kT}\right). \quad (6)$$

Умножив правую и левую части этого уравнения на  $d\varphi$ , получим

$$\frac{d\varphi}{dx} d\left(\frac{d\varphi}{dx}\right) = \frac{2zeC_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \operatorname{sh}\left(\frac{ze\varphi}{kT}\right) d\varphi.$$

Интегрирование даёт следующий результат:

$$\frac{1}{2} \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \frac{2kTC_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \operatorname{ch}\left(\frac{ze\varphi}{kT}\right) + B.$$

Константа  $B$  определяется из граничного условия следующего вида:

$$x \rightarrow \infty, \varphi \rightarrow 0, \frac{d\varphi}{dx} \rightarrow 0.$$

Она равна

$$B = -\frac{2kTC_0}{\varepsilon\varepsilon_0}.$$

Первое интегрирование окончательно даёт следующий результат:

$$\frac{d\varphi}{dx} = \sqrt{\frac{4kTC_0}{\varepsilon\varepsilon_0}} \left( \operatorname{ch}\left(\frac{ze\varphi}{kT}\right) - 1 \right)^{1/2}.$$

После разделения переменных и интегрирования получаем:

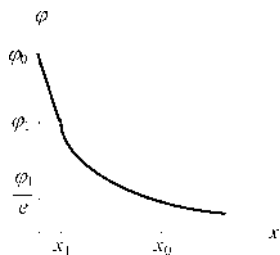
$$\varkappa x = \ln(th \Phi_1 / th \Phi),$$

где  $\Phi_i = zF\varphi_i / 4RT$ ,  $\varkappa$  — параметр Дебая.

В графическом виде полученный результат показан на рисунке 2.

Для слабо заряженной поверхности  $(zF\varphi / 4RT) < 1$ ) из последнего выражения следует:

$$\varphi = \varphi_1 \cdot \exp[-\varkappa(x - x_1)], \quad (7)$$



**Рис. 2**

*Зависимость потенциала электрического поля от расстояния в двойном электрическом слое*

Величина, обратная параметру Дебая характеризует степень «размытости» наружной обкладки двойного электрического слоя и называется эффективной толщиной ДЭС. Эффективная толщина ДЭС — расстояние, на котором потенциал равен  $\varphi_1 / e$  ( $e = 2,718\ldots$  — основание натуральных логарифмов).

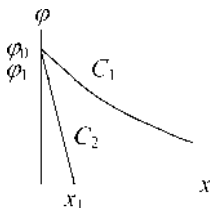
В соответствии с теорией

$$\kappa = zF[C_0 / \varepsilon\varepsilon_0 \cdot RT]^{1/2}, \quad (8)$$

где  $z$  — зарядовое число противоионов,  $C_0$  — концентрация электролита в объёме раствора.

Расчеты по формуле (8) дают следующие результаты. При концентрации симметричного ( $z_+ = z_-$ ) однозарядного электролита равной  $C = 10^{-5}$  кмоль/м<sup>3</sup> эффективная толщина ДЭС  $\kappa^{-1} = 10^{-7}$  м. Более объективная оценка толщины ДЭС по сравнению с приведённой выше основана на следующем условии: толщина ДЭС — расстояние, на котором потенциал  $\varphi = 0,01 \varphi_0$ . При такой оценке толщина ДЭС в 4,6 раз больше эффективной толщины. Таким образом, толщина двойного электрического слоя может основательно превышать молекулярные размеры.

Из формулы (8) следует, что повышение концентрации электролита приводит к уменьшению толщины ДЭС. При очень высокой концентрации электролита все противоions располагаются в плоскости максимального приближения и поэтому ДЭС подобен плоскому конденсатору, в котором потенциал изменяется по линейному закону от  $\varphi_0$  до 0 при  $x = x_1$  (рис. 3).



**Рис. 3**

*Изменение потенциала в ДЭС при изменении концентрации электролита ( $C_2 \gg C_1$ )*

Потенциалы  $\varphi_0$  и  $\varphi_1$  можно связать, пользуясь известной из электростатики теоремой Гаусса об электростатическом поле в диэлектрике: поток вектора электрической индукции ( $\varepsilon E$ ) через замкнутую поверхность равен заряду внутри объёма, ограниченного этой поверхностью. Если поверхность провести в плотной части ДЭС (в слое  $0 < x < x_1$ ), то в соответствии с теоремой Гаусса должно выполняться следующее равенство:

$$\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\varphi_0 - \varphi_1}{x_1} = q_0. \quad (9)$$

Поверхностную плотность заряда можно определить, используя условие электронейтральности ДЭС: заряд внутренней обкладки должен равняться заряду наружной с обратным знаком. Заряд наружной обкладки ДЭС определяют интегрированием объёмной плотности заряда в пределах расстояний от  $x_1$  до  $\infty$ , используя при этом уравнение Пуассона:

$$q_0 = \int_{x_1}^{\infty} \rho dx = - \int_{x_1}^{\infty} \varepsilon_0 \varepsilon \frac{d^2 \varphi}{dx^2} dx = \varepsilon \varepsilon_0 \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=x_1}.$$

Производная  $\frac{d\varphi}{dx} = \varphi_1 \cdot \alpha$  при  $x = x_1$ , а

$$q_0 = \varepsilon \varepsilon_0 \cdot \alpha \cdot \varphi_1. \quad (10)$$

Из выражений (9) и (10) следует:

$$\varphi_0 = \varphi_1 (1 + \alpha \cdot x_1). \quad (11)$$

В тех случаях, когда между противоионами и поверхностью кроме электростатических сил действуют силы притяжения иной природы (например, между ними образуется ковалентная связь), то говорят о специфической адсорбции противоионов. В этом случае формулы (7) и (11) неприменимы.

Электролиты, не содержащие специфически адсорбирующихся ионов, называются индифферентными, а содержащие такие ионы — неиндифферентными.

Без учёта специфической адсорбции по теории ДЭС можно считать адсорбцию противоионов  $\Gamma_{\text{пр}}$  и коионов  $\Gamma_{\text{ко}}$  по следующим формулам:

$$\Gamma_{\text{пр}} = 2C_0[\exp(zF\varphi / RT) - 1] / \varkappa, \quad (12)$$

$$\Gamma_{\text{ко}} = 2C_0[\exp(-zF\varphi_1 / 2RT) - 1] / \varkappa. \quad (13)$$

Из формул (12) и (13) следует, что  $\Gamma_{\text{пр}} > 0$ , а  $\Gamma_{\text{ко}} < 0$ , т. е. концентрация противоионов в ДЭС больше, а коионов меньше, чем в объёме раствора.

Другой важный для практики результат, вытекающий из этих формул: модуль отношения адсорбций противоионов и коионов равен:

$$\left| \frac{\Gamma_{\text{пр}}}{\Gamma_{\text{ко}}} \right| = \exp\left(\frac{zF\varphi}{2RT}\right). \quad (14)$$

Таким образом, по данным об электростатической адсорбции противоионов и коионов можно рассчитать потенциал  $\varphi_1$  по формуле (14).

Специфическая адсорбция ионов в плоскости максимального приближения учтена Штерном введением в теорию ДЭС энергии специфического взаимодействия ионов  $\Phi_i$ . Предполагается, что специфическая адсорбция ионов происходит в соответствии с теорией мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, а изотерма адсорбции имеет следующий вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kC}{1 + kC}. \quad (15)$$

Константа  $k$  этого уравнения определяется выражением следующего вида:

$$k_i = \exp\left(-\frac{\Phi_i + zF\varphi}{RT}\right). \quad (16)$$

При изучении различных свойств дисперсных систем желательно располагать сведениями о строении ДЭС частиц суспензий и коллоидных растворов. Для получения этих данных необходимо решить уравнение Пуассона — Больцмана в сферической системе координат. Это уравнение решено только для слабо заряженных частиц. Результат решения этого уравнения — зависимость потенциала электрического поля от расстояния — имеет следующий вид:

$$\varphi = \varphi_0 \frac{r}{\rho} \exp[-\alpha(\rho - r)]. \quad (17)$$

где  $\rho$  — расстояние от центра сферической частицы.

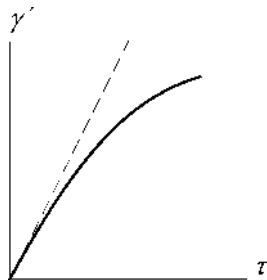
Заряд сферической частицы равен:

$$q = 4\pi \cdot \varepsilon \varepsilon_0 \cdot \varphi_0 \cdot r \cdot (1 + \alpha \cdot r). \quad (18)$$

Проверка теории ДЭС основана на результатах изучения *электрокапиллярных кривых*.

**ДИАЛИЗ** — метод разделения компонентов растворов. Он основан на различной скорости диффузии компонентов растворов через полупроницаемую мембрану. Этот метод применяется главным образом для удаления из коллоидных растворов растворённых в дисперсионной среде электролитов и других хорошо диффундирующих через мембрану веществ.

**ДИЛАТАНСИЯ** — неньютоновское поведение материала, характерной особенностью которого является рост эффективной вязкости с ростом напряжения сдвига. Реологическая кривая течения дилатантной системы имеет вид, показанный на рисунке 1. Как видно из этого рисунка, при малых напряжениях сдвига зависимость  $\gamma' = f(\tau)$  близка к линейной. При повышении напряжения наблюдается отклонение от линейности, свидетельствующее о том, что в этом диапазоне напряжения сдвига происходит увеличение эффективной вязкости системы. Такое поведение дисперсных систем было обнаружено Рейнольдсом и названо дилатансией.



**Рис. 1**

*Реологическая кривая дилатантной жидкости*

Дилатансия наблюдается при течении агрегативно устойчивых концентрированных дисперсных систем.

В агрегативно устойчивой системе структурирование, в отличие от структурирования в неустойчивых системах, обязано действию между частицами не сил притяжения, а сил отталкивания. При доста-

точно высокой концентрации в такой системе может сформироваться структура, подобная кристаллической решётке твёрдых тел.

Дилатантное поведение дисперсных систем можно демонстрировать следующим образом. Агрегативно-устойчивую концентрированную суспензию необходимо поместить в резиновую грушу, снабжённую стеклянной трубкой, заполненной водой. Если грушу сжать, то уровень жидкости в трубке не повысится, как следовало ожидать, а понизится.

При механическом воздействии на предельно концентрированную систему происходит её разрушение, сопровождающееся локальным уменьшением концентрации дисперсной фазы. Объём, занимаемый каркасом частиц, увеличивается. При этом происходит перемещение дисперсионной среды в ту часть объёма системы, которая ранее (до механического воздействия) была занята частицами. Высыхание берегового песка вокруг свежего следа ноги также является проявлением дилатансии.

**ДИПОЛОФОРЕЗ** — движение незаряженных частиц дисперсной фазы в пространственно неоднородном (по напряжённости) электрическом поле. Диполофорез вызван действием электрического поля на наведённый этим полем диполь. В неоднородном электрическом поле на полюс диполя, расположенный в области большей напряжённости, действует большая сила, чем на второй полюс диполя. Разность этих сил и вызывает движение частицы. Направление диполофореза зависит от направления наведённого диполя. Если знак полюса диполя, обращённого к электроду, совпадает со знаком заряда электрода, то диполь будет выталкиваться из области с большей напряжённостью. Так ведут себя незаряженные или слабо заряженные частицы диэлектриков в растворах электролитов. Частицы металлов и сильно заряженные частицы поляризуются по-иному и втягиваются в область большей напряжённости электрического поля. Величину дипольного момента непроводящей, но заряженной (ДЭС) частицы можно рассчитать по следующей формуле [19]:

$$d = \frac{a^3}{2} E \left( 1 - \frac{3\text{Re}l}{1 + \text{Re}l} \right), \quad (1)$$

где  $\text{Re}l = [\exp(zF\varphi_1 / 2RT) - 1] / \alpha \cdot r$  — критерий релаксации, играющий важную роль в электрокинетических явлениях.

Из формулы (1) следует, что при  $\text{Re}l = 1/2$   $d = 0$ . Состояние частицы, характеризуемое условиями  $\text{Re}l = 1/2$  и  $d = 0$ , называют изополяризационным. При  $\text{Re}l > 1/2$   $d < 0$  — дипольный момент и на-



пряженность внешнего поля антипараллельны, а параллельны при  $Re\ell < 1/2$ .

Диполофорез может происходить как в постоянном, так и в переменном электрическом поле.

**ДИСПЕРСИОННАЯ СРЕДА** — среда, в которой распределены частицы дисперсной фазы микрогетерогенных дисперсных систем. Дисперсионной средой может быть вещество в любом агрегатном состоянии.

**ДИСПЕРСНАЯ ФАЗА** — измельченная до частиц малых размеров фаза микрогетерогенных дисперсных систем. Частицы дисперсной фазы могут находиться в любом агрегатном состоянии и имеют размеры более  $10^{-9}$  м.

**ДИФФУЗИОФОРЕЗ** — движение частиц дисперсной фазы в пространственно неоднородном растворе ( $\text{grad } C \neq 0$ ). Диффузиофорез вызван градиентом давления, возникающего в таких растворах. В пространственно неоднородном растворе электролита, ионы которого имеют различные коэффициенты диффузии, возникает электрическое поле. Поэтому скорость движения заряженных (ДЭС) частиц в растворе электролита, в котором ( $\text{grad } C \neq 0$ ), будет складываться из скорости диффузиофореза и скорости электрофореза:

$$u = u_d + u_e = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta^2}{8\eta} \cdot \frac{\text{grad } C}{C} + \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \cdot \frac{RT(D_+ - D_-)}{F(z_+ D_+ + z_- D_-)} \cdot \frac{\text{grad } C}{C},$$

где  $D_+$  и  $D_-$  — коэффициенты диффузии катиона и аниона.

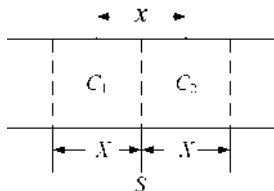
**ДИФФУЗИЯ** — направленное движение частиц из области с высокой концентрацией в область с меньшей концентрацией дисперсной фазы. Количество переносимых за счёт диффузии частиц вдоль оси  $x$  через единичную площадку в единицу времени называют удельным потоком ( $j$ ); его можно рассчитать по закону Фика:

$$j = -D \cdot \frac{dC}{dx}, \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;  $C$  — концентрация дисперсной фазы.

Диффузия является следствием броуновского движения частиц в системе, концентрация в которой различна в разных точках. Следует обратить внимание на то, что хаотичное броуновское движение приводит к направленному переносу вещества — к диффузии. Это, на первый взгляд противоречивое утверждение, было обосновано в упрощённом варианте теории броуновского движения, опубликованном Эйнштейном. Предполагалось, что дисперсная система находится в

цилиндрическом сосуде с площадью поперечного сечения  $1 \text{ м}^2$ , показанном на рисунке 1.



**Рис. 1**

*К выводу формулы Эйнштейна*

Поток частиц через поверхность  $S$ , разделяющую две части сосуда с концентрациями  $C_1$  и  $C_2$  и протяжённостью, равной среднему сдвигу  $X$ , рассчитывался на основании следующих соображений. Учитывая хаотичность броуновского движения, можно предполагать, что из областей с концентрациями  $C_1$  и  $C_2$  через поверхность  $S$  пройдёт половина содержащихся в них частиц. Таким образом, поток частиц через поверхность  $S$  будет равен

$$j = \frac{(C_1 - C_2)X}{2\tau}.$$

Умножением числителя и знаменателя этой дроби на  $X$  получим

$$j = \frac{(C_1 - C_2)X^2}{2X\tau}.$$

Дробь  $(C_1 - C_2) / X$  является градиентом концентрации. Поэтому в соответствии с формулой (1):

$$\frac{X^2}{2\tau} = D, \text{ а } X = \sqrt{2D\tau}. \quad (2)$$

В теории Эйнштейна — Смолуховского показано, что

$$X = \sqrt{\frac{kT\tau}{3\pi\eta r}}. \quad (3)$$

Из выражений (2) и (3) следует формула Эйнштейна, по которой можно рассчитать коэффициент диффузии:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}. \quad (4)$$

**ДЛФО** — аббревиатура (сокращение) названия теории агрегативной устойчивости дисперсных систем, созданной Б. В. Дерягиным и Л. Д. Ландау в СССР и независимо от них голландскими учёными

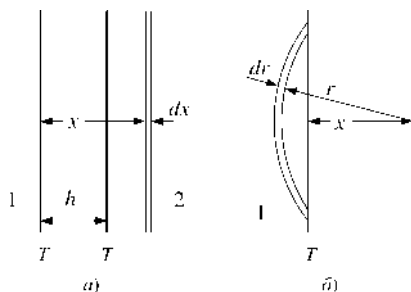
Е. Фервеем и Д. Овербеком. Теория основана на предположении о том, что агрегативная устойчивость дисперсных систем определяется соотношением молекулярных сил притяжения и электростатических сил отталкивания, обязанных наличию на поверхности частиц двойного электрического слоя.

Энергию притяжения частиц наиболее просто рассчитать, суммируя парные дисперсионные взаимодействия молекул (метод Гамакера). Энергию взаимодействия частиц 1 и 2 пластинчатой формы, удалённых друг от друга на расстояние  $h$  (рис. 1а) рассчитывают в два приёма. Первоначально рассчитывают энергию взаимодействия одной молекулы, расположенной на расстоянии  $x$  от твёрдого тела 1 (рис. 1б). С этой целью в твёрдом теле выделяют слой вещества в виде части сферического кольца толщиной  $dr$  и объёмом  $dV = 2\pi r \times (r - x)dr$ . Количество молекул, содержащихся в этом слое, будет равно  $n_1 \cdot dV$  ( $n_1$  — количество молекул в единице объёма тела 1). Предполагают, что энергия дисперсионного взаимодействия двух молекул определяется следующим выражением:

$$U = -\frac{A}{r^6}.$$

Энергия взаимодействия выделенной молекулы с молекулами слоя  $dr$  будет равна

$$dU = -\frac{A}{r^6} n_1 dV = -\frac{A}{r^6} n_1 2\pi r (r - x) dr = -\frac{2\pi A n_1 (r - x)}{r^5} dr.$$



**Рис. 1**

*К расчёту молекулярного взаимодействия частиц дисперсной фазы методом Гамакера*

Энергию взаимодействия молекулы со всем телом 1 найдём интегрированием полученного выражения:

$$U = -2\pi n_1 A \left( \int_x^\infty \frac{dr}{r^4} - x \int_x^\infty \frac{dr}{r^5} \right) = -\frac{\pi n_1 A}{6x^3}.$$

Энергия взаимодействия тел 1 и 2, разделённых зазором величиной  $h$ , определяется следующим образом. Первоначально рассчитывается энергия взаимодействия слоя тела 2 толщиной  $dx$  с телом 1 (рис. 1а):

$$dU = -\frac{\pi n_1 A}{6x^3} n_2 dx.$$

Интегрированием последнего выражения получаем выражение для вычисления энергии молекулярного взаимодействия частиц пластинчатой формы:

$$U = -\frac{\pi n_1 n_2 A}{6} \int_h^\infty \frac{dx}{x^3} = -\frac{\pi n_1 n_2 A}{12h^2}.$$

Для одинаковых тел

$$U = -\frac{A^*}{12\pi h^2}, \quad (1)$$

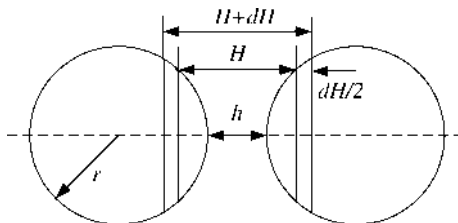
где  $A^* = \pi^2 n^2 A$  — константа Гамакера.

Полученная формула позволяет рассчитывать энергию взаимодействия частиц пластинчатой формы. Такие частицы встречаются в природе и технике (слюда, глины). Нередко частицы дисперсных систем имеют овальную форму или сферическую (например, капли эмульсий). Для расчёта энергии взаимодействия сферических частиц Б. В. Дерягиным был предложен оригинальный метод, позволяющий простым интегрированием перейти от взаимодействия плоских частиц к взаимодействию сферических  $U_S$ . Было показано, что энергию взаимодействия сферических частиц радиусом  $r$ , расположенных на расстоянии  $h$  друг от друга, при условии, что  $r \gg h$ , можно рассчитать следующим образом:

$$U_S = \pi r \int_{-\infty}^h U dH. \quad (2)$$

Эта формула выводится следующим образом. В двух сферических частицах сечениями, расположенными на расстояниях  $H$  и  $H + dH$  (рис. 2), выделяются два шаровых слоя толщиной  $dH/2$ . Боковая поверхность шарового слоя высотой  $dH/2$  равна  $dS = 2\pi r dH/2 = \pi r dH$ . Если  $r \gg h$ , можно считать, что боковые поверхности выделенных паровых слоёв параллельны друг другу. Поэтому

энергию их взаимодействия можно определить следующим образом:  
 $dU_s = U \cdot dS = U \cdot \pi r \cdot dH$ .



**Рис. 2**

*К расчёту взаимодействия сферических частиц*

Интегрируя правую и левую части этого выражения, получаем формулу (2).

Методом Дерягина, используя формулу (1), получено следующее выражение для расчёта энергии притяжения  $U_m$  сферических частиц радиусом  $r$  на расстоянии  $h$  друг от друга:

$$U_m = -\frac{A^* r}{12h}, \quad (3)$$

где  $h$  — кратчайшее расстояние между поверхностями сферических частиц.

Метод Гамакера является приближенным. Строгая теория дисперсионного взаимодействия частиц была создана Е. М. Лифшицем. В этой теории предполагается, что взаимодействие частиц является следствием взаимодействия электромагнитных полей флуктуационной природы, возникающих в частицах и в дисперсионной среде. Теория Е. М. Лифшица в математической части сложна, а конечный результат теории в общем случае очень громоздок и не удобен для практических расчётов. Применение этой теории на практике ограничено также в связи с тем, что для расчёта энергии притяжения требуется знать зависимость диэлектрической проницаемости частиц и среды от частоты электромагнитных волн в широком диапазоне частот. Таких данных в справочной литературе немного. На практике обычно пользуются приближенными формулами, справедливыми на малых ( $h < 10\text{--}30$  нм) и больших расстояниях. Оказалось, что молекулярное взаимодействие на малых расстояниях можно рассчитывать по формуле (3), но с другой константой  $A$ . Для расчёта этой константы требуются спектральные характеристики веществ, составляющих дисперсную систему.

На больших расстояниях между частицами энергия взаимодействия убывает с расстоянием быстрее, чем в соответствии с формулой (3). Это связано с конечной скоростью распространения электромагнитных волн, с так называемым электромагнитным запаздыванием, характерным и взаимодействию отдельных молекул. Электромагнитное запаздывание начинает сказываться на расстояниях 3–5 нм.

На больших расстояниях энергию запаздывающего дисперсионного взаимодействия сферических частиц можно рассчитать по следующей формуле:

$$U_m = -\frac{Br}{h^2}, \quad (4)$$

где  $B$  — константа, зависящая от статических диэлектрических проницаемостей частиц и среды.

В справочной литературе приведены данные о диэлектрической проницаемости практически всех жидкостей и довольно многих твердых тел.

При создании теории взаимодействия частиц Б. В. Дерягиным было введено понятие о расклинивающем давлении. Оно характеризует давление, возникающее в зазоре между частицами при их сближении. Жидкость, заполняющую этот зазор, принято называть плёнкой.

На поверхности частиц в результате их взаимодействия с дисперсионной средой образуется различной природы поверхностный слой, имеющий определённую толщину. Примером такого поверхностного слоя может служить ДЭС с эффективной толщиной, равной  $\alpha^{-1}$ , адсорбционный слой из молекул поверхностно-активных веществ и др. Если толщина плёнки  $h$  больше удвоенной толщины поверхностного слоя, плёнку называют толстой. Тонкой называют плёнку, толщина которой меньше удвоенной толщины поверхностного слоя. В тонкой плёнке, образующейся при сближении частиц, происходит перекрытие и изменение структуры поверхностных слоёв. Для того чтобы осуществить эти изменения, требуется совершить работу. Величина этой работы, отнесённая к единице поверхности, определяется с помощью расклинивающего давления.

Расклинивающим давлением  $\Pi$  называется разность давлений в тонкой плёнке  $P$  и в макрообъёме жидкости, сообщающейся с плёнкой  $P_0$ :

$$\Pi = P - P_0.$$

Расклинивающее давление может быть как положительным, так и отрицательным. Положительный знак  $\Pi$  свидетельствует о том, что

между фазами, разделёнными тонкой плёнкой, действуют силы отталкивания, а при отрицательном знаке — силы притяжения. В теории ДЛФО учитывают две составляющие расклинивающего давления: молекулярную ( $\Pi_m$ ) и электростатическую ( $\Pi_e$ ).

Если тонкая плёнка разделяет одинаковые фазы (такую плёнку называют симметричной), то  $\Pi_m < 0$ ,  $\Pi_e > 0$ .

Электростатическую составляющую расклинивающего давления можно рассчитать, основываясь на адсорбционном уравнении Гиббса. Применительно к тонкой плёнке его следует дополнить слагаемым, равным  $\Pi \cdot dh$ , учитывающим работу, совершаемую при изменении толщины плёнки. После такого дополнения адсорбционное уравнение будет иметь следующий вид:

$$2d\sigma = -2\Gamma d\mu - \Pi dh. \quad (5)$$

Ввиду того, что  $d\sigma$  является полным дифференциалом функции  $\sigma = f(\mu, h)$ , величина, стоящая перед  $dh$ , является частной производной  $\sigma$  по  $h$ . Поэтому

$$\frac{\Pi}{2} = -\frac{\partial \sigma}{\partial h}, \text{ а } \Gamma = -\frac{\partial \sigma}{\partial \mu}. \quad (6)$$

Дифференцирование первого равенства по  $\mu$ , а второго по  $h$  даёт

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial h \partial \mu} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \Pi}{\partial \mu} \text{ и } \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \mu \partial h} = -\frac{\partial \Gamma}{\partial h}. \quad (7)$$

Порядок дифференцирования не влияет на величину производной. Поэтому можно приравнять правые части этих выражений:

$$\Pi = 2 \int \frac{\partial \Gamma}{\partial h} d\mu \text{ и } \Pi = -2 \frac{\partial \sigma}{\partial h}. \quad (8), (9)$$

Первая формула используется при расчёте адсорбционной, а вторая — электростатической составляющей расклинивающего давления.

Для определения электростатической составляющей расклинивающего давления необходимо знать, как изменяется поверхностное натяжение при образовании на межфазной границе двойного электрического слоя (ДЭС). Эти сведения получены при изучении *электрокапиллярных кривых*. Было установлено, что при образовании ДЭС на межфазной границе поверхностное натяжение  $\sigma$  уменьшается следующим образом:

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{1}{2} \cdot q_0 \varphi_0, \quad (10)$$

где  $\sigma_0$  — поверхностное натяжение незаряженной (без ДЭС) поверхности;  $q_0$  и  $\varphi_0$  — заряд и потенциал поверхности.

Из выражения (10) следует, что

$$d\sigma = -\frac{1}{2}(q_0 dq_0 + \varphi_0 d\varphi_0). \quad (11)$$

Для определения  $\Pi$ , используя уравнение (9), необходимо установить, какой параметр ДЭС ( $q_0$  или  $\varphi_0$ ) изменяется при изменении толщины плёнки или, другими словами, — при сближении частиц.

Учитывая выражения (9) и (10) и предполагая постоянство потенциала  $\varphi_0$ , можно записать следующее выражение для расклинивающего давления:

$$\Pi = \varphi_0 \frac{dq_0}{dh}. \quad (12)$$

Для окончательного вывода формулы для расчёта электростатической составляющей расклинивающего давления необходимо определить структуру ДЭС в тонкой плёнке некоторой толщины и установить, как изменяется  $q_0$  при изменении толщины плёнки.

Структура ДЭС в тонкой плёнке толщиной  $h$  наиболее просто определяется в случае слабо заряженных поверхностей. В этом случае необходимо решить дифференциальное уравнение следующего вида:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} - \varkappa^2 \varphi = 0. \quad (13)$$

Это уравнение вытекает из основного уравнения теории ДЭС при условии малости потенциала поверхности:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{2zeC_0}{\varepsilon\varepsilon_0} sh\left(\frac{ze\varphi}{kT}\right).$$

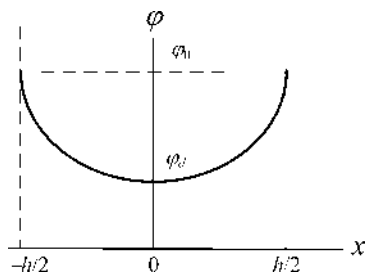
Для слабо заряженной поверхности  $\left(\frac{ze\varphi}{kT} \ll 1\right)$  и  $sh\left(\frac{ze\varphi}{kT}\right) \cong \frac{ze\varphi}{kT}$ .

Решением уравнения (13) является функция следующего вида:

$$\varphi = A_1 \cdot \exp(\varkappa \cdot x) + A_2 \cdot \exp(-\varkappa \cdot x). \quad (14)$$

Очевидно, что в зазоре между поверхностями с равными потенциалами (по величине и знаку) потенциал должен изменяться по кривой, симметричной относительно центра зазора (рис. 3).





**Рис. 3**

*Изменение потенциала электрического поля в симметричной плёнке*

Поэтому константы  $A_1$  и  $A_2$  определяются из следующих граничных условий: при  $x = 0$   $\varphi = \varphi_d$  и  $d\varphi / dx = 0$ , а при  $x = \pm h / 2$   $\varphi = \varphi_0$ .

Из первого граничного условия следует, что  $\varphi_d = A_1 + A_2 = 2A$ , а из второго —  $\varphi = \varphi_d ch(\alpha x)$  и  $\varphi_0 = \varphi_d ch(\alpha h / 2)$ .

Подставляя в уравнение (12) найденные значения констант, получим

$$\varphi = \varphi_0 ch(\alpha x) / ch(\alpha h / 2).$$

Заряд поверхности находим из общего в теории ДЭС соотношения:

$$q_0 = \varepsilon \varepsilon_0 \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=\frac{h}{2}}, \quad \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=\frac{h}{2}} = \varphi_0 \alpha th(\alpha h / 2)$$

$$\text{и } q_0 = \varepsilon \varepsilon_0 \varphi_0 \alpha th(\alpha \cdot h / 2).$$

Как следует из полученного выражения, сближение частиц при постоянстве потенциала сопровождается уменьшением заряда поверхности.

Подставляя в (12)  $\frac{dq_0}{dh} = \varepsilon \varepsilon_0 \varphi_0 \alpha^2 / [2ch^2(\alpha h / 2)]$ , получим

$$\Pi = \varepsilon \varepsilon_0 \varphi_0^2 \alpha^2 / [2ch^2(\alpha \cdot h / 2)]. \quad (15)$$

Энергию электростатического отталкивания  $U_e$  плоских частиц находим из известного соотношения между силой ( $\Pi$ ) и энергией:

$$U_e = \int_h^\infty \Pi_e dh = 2\varepsilon \varepsilon_0 \varphi_0^2 \alpha / [1 + \exp(\alpha h)]. \quad (16)$$

Энергию взаимодействия сферических частиц радиусом  $r_1$  и  $r_2$  рассчитывают по формуле Дерягина, связывающей энергию взаимодействия плоских частиц  $U_e$  и сферических  $U_e^s$ :

$$U_e^s = 2\pi \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \int_h^\infty U_e dh. \quad (17)$$

Применяя формулу (17) для  $r_1 = r_2 = r$ , получим

$$U_e^s = 2\pi r \cdot \varepsilon \varepsilon_0 \cdot \varphi_0^2 \cdot \ln[1 + \exp(-\varkappa h)]. \quad (18)$$

Для сильно заряженных частиц получено следующее выражение:

$$U_e^s = 32\pi r \cdot \varepsilon \varepsilon_0 \left( \frac{RT}{zF} \right)^2 \gamma^2 \exp(-\varkappa h), \quad (19)$$

где  $\gamma = \frac{\exp(zF\varphi_0 / 2RT) - 1}{\exp(zF\varphi_0 / 2RT) + 1}$ .

Как видно из формул (17) и (18), энергия электростатического отталкивания зависит от двух параметров ДЭС: потенциала поверхности  $\varphi_0$  и параметра  $\varkappa$ , характеризующего толщину ДЭС и радиус действия сил отталкивания.

Формулы (15)–(19) применимы в том случае, если при сближении частиц соблюдается постоянство потенциала поверхности. При постоянстве поверхностной плотности заряда энергию электростатического отталкивания слабо заряженных сферических частиц можно рассчитать по следующей формуле:

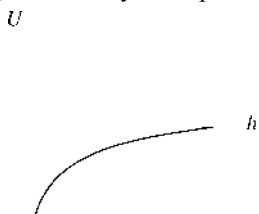
$$U_e^s = -2\pi r \cdot \varepsilon \varepsilon_0 \cdot \varphi_0^2 \ln[1 - \exp(-\varkappa h)]. \quad (20)$$

Расчёты по формулам (18) и (20) свидетельствуют о том, что энергия отталкивания при постоянстве поверхностной плотности заряда намного больше, чем при постоянстве потенциала поверхности, особенно при малых значениях  $\varkappa \cdot h$ . Так, при  $\varkappa \cdot h = 0,1$  результаты расчётов по формулам (18) и (20) отличаются почти в 4 раза. В настоящее время отсутствует единодушное мнение о том, какой параметр ДЭС остается постоянным при сближении частиц.

При изучении агрегативной устойчивости дисперсных систем пользуются потенциальными кривыми взаимодействия частиц — кривыми зависимости потенциальной энергии частиц (энергии их взаимодействия)  $U = U_e + (-U_m)$  от расстояния между ними  $h$ . При этом отдают предпочтение формулам (18) и (19).

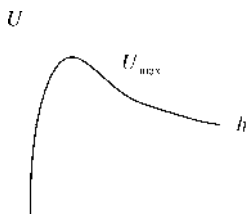
Следует различать три типа потенциальных кривых. Первый тип (рис. 4) характерен для систем с высоким содержанием электролита в дисперсионной среде. При большой концентрации электролита сильно сжат двойной электрический слой, определяющий радиус действия электростатических сил отталкивания. Поэтому молекулярные

силы притяжения больше электростатических сил отталкивания на всех расстояниях. В таких системах любое столкновение частиц приводит к их слипанию; система агрегативно неустойчива. Второй тип потенциальных кривых (рис. 5) наблюдается при высоком потенциале поверхности частиц и малой концентрации электролита в дисперсионной среде. Характерной особенностью этого типа потенциальных кривых является наличие максимума энергии — потенциального барьера, величина которого определяет результат столкновения частиц и агрегативную устойчивость системы. Если  $U_{\max}$  больше кинетической энергии самых быстрых частиц, равной приблизительно  $15 \text{ кТ}$ , система будет агрегативно устойчивой.



**Рис. 4**

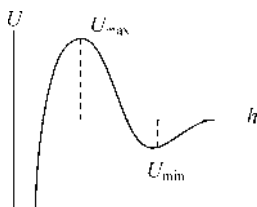
*Потенциальная кривая взаимодействия частиц агрегативно неустойчивой системы*



**Рис. 5**

*Потенциальная кривая взаимодействия частиц агрегативно устойчивой системы ( $U_{\max} > 15 \text{ кТ}$ )*

При высоком потенциале поверхности частиц и концентрации электролита средней величины на потенциальной кривой (рис. 6) имеются два экстремума: потенциальный барьер и потенциальная яма (вторичный минимум). Если  $U_{\max} > 15 \text{ кТ}$ , ближняя, необратимая коагуляция невозможна и результат столкновения частиц будет определяться глубиной минимума  $U_{\min}$ . При столкновении частиц, обладающих кинетической энергией  $E < U_{\min}$ , будет происходить коагуляция во вторичном минимуме. В образующихся при этом агрегатах частицы разделены прослойкой дисперсионной среды толщиной, равной координате вторичного минимума. Эти агрегаты могут распадаться, если частицы приобретают кинетическую энергию, большую  $U_{\min}$ . Поэтому коагуляцию во вторичном минимуме называют дальней и обратимой.



**Рис. 6**

*Потенциальная кривая взаимодействия частиц при дальней, обратимой коагуляции*

Энергия молекулярного и электростатического взаимодействия частиц одинакового размера, как следует из формул (3), (4), (18) и (19), прямо пропорциональна радиусу частиц. Поэтому увеличение размера частиц приводит к увеличению потенциального барьера и глубины вторичного минимума. Основываясь на этом следствии из теории ДЛФО, можно предполагать, что высокодисперсные системы ( $r < 10^{-7}$  м) более склонны к ближней коагуляции (мал потенциальный барьер), а грубодисперсные — к дальней (велик вторичный минимум).

**ЗАЩИТНЫЕ КОЛЛОИДЫ** — высокомолекулярные соединения (ВМС), используемые для стабилизации коллоидных растворов.

Это название было принято в первые годы становления коллоидной химии, когда ВМС относили к коллоидам.

Стабилизирующие свойства ВМС изучали на различных коллоидных растворах и оценивали количеством полимера (в мг), которое необходимо добавить к 10 мл золя, чтобы предотвратить его коагуляцию («защитить») при добавлении 1 мл 10%-ного раствора NaCl. Если в этом опыте был использован золь металлического золота (красного цвета в устойчивом состоянии и синеющий при коагуляции), то количество миллиграмм полимера называли «золотым числом». Золотое число желатина, например, равнялось 0,01 мг, а картофельного крахмала — 20 мг.

В таблице 1 в качестве примера приведены результаты изучения защитного действия полиоксиэтилена различной молекулярной массы на золи металлического золота [7]. Измерялась концентрация раствора KCl, при которой золь золота, содержащий полимер в количестве 1 г/л, изменял окраску с красной на синюю. Указанная концентрация выбрана по той причине, что при этой концентрации удельная адсорбция близка к предельному значению.

**Пороги коагуляции золя золота, содержащего полиоксидилен**

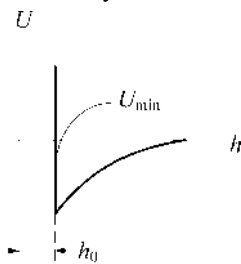
Порог коагуляции $C_{КСГ} \cdot 10^3$ , кмоль/м <sup>3</sup>	Без полимера	Молекулярная масса полимера			
		600	4000	6000	9000
	12,5±2,5	18±2,5	22±2,5	47±2,5	480±2,5

Из данных, приведённых в таблице, следует, что, во-первых, этот синтетический полимер повышает устойчивость золя золота к действию электролита и, во-вторых, защитное действие полимера увеличивается с увеличением его молекулярной массы.

В научной литературе, посвящённой стабилизирующему действию полимеров, процесс слипания частиц, приводящий к образованию рыхлых агрегатов (флокул), обычно называют флокуляцией. В дальнейшем этим термином будем пользоваться, считая его синонимом коагуляции.

В настоящее время известны два механизма стабилизации коллоидных растворов полимерами: стерическая стабилизация и стабилизация путём вытеснения. Первый механизм связан с адсорбцией макромолекул на поверхности частиц. При сближении частиц в зоне перекрытия адсорбционных слоёв возникает механическое напряжение. Под действием этого напряжения макромолекулы стремятся выйти из зазора между частицами. Покинуть зазор они могут за счёт тангенциального (вдоль поверхности) перемещения или за счёт десорбции. Для затруднения тангенциального смещения необходимо создать такую концентрацию полимера, при которой на поверхности частиц образуется насыщенный адсорбционный слой. Десорбция исключается подбором таких ВМС, которые прочно удерживаются на поверхности (велики адсорбционные силы). Эмпирическим путём установлено, что лучшими стерическими стабилизаторами являются так называемые блок- или привитые полимеры. Это — ВМС, получаемые по реакции полимеризации (или поликонденсации) между различными по природе мономерами. К ним предъявляются следующие требования: один из них должен плохо растворяться в дисперсионной среде стабилизируемой системы, а второй — хорошо. Получаемая по такой реакции макромолекула будет содержать два фрагмента с различной растворимостью. Плохо растворимый фрагмент обеспечивает хорошую адсорбируемость макромолекулы. Поэтому его называют якорным. Хорошо растворимый фрагмент является стабилизирующим. Два фрагмента в макромолекуле аналогичны двум различным по полярности частям дифильных молекул ПАВ.

При стерической стабилизации потенциальную кривую взаимодействия частиц (рис. 1) можно в первом приближении представить в виде кривой, имеющей бесконечно большой потенциальный барьер, расположенный на расстоянии, равном удвоенной толщине адсорбционного слоя  $h_0$ . На больших расстояниях ( $h > h_0$ ) действуют силы притяжения. При таком виде потенциальной кривой агрегативная устойчивость будет определяться глубиной минимума  $U_{\min}$ .



**Рис. 1**

*Потенциальная кривая взаимодействия частиц  
при стерической стабилизации*

Радиус действия стерических сил отталкивания зависит от размера макромолекул. Их можно оценить по среднеквадратичному расстоянию между концами макромолекулы, зависящему от молекулярной массы полимера. Размер макромолекул можно рассчитать (в нм) по следующей формуле:  $r_0 = 0,06M^{1/2}$ . Результаты расчета по этой формуле приведены в таблице 2.

*Таблица 2*

**Размеры макромолекул различной молекулярной массы**

$M$ , кг/кмоль	10 <sub>3</sub>	10 <sub>4</sub>	10 <sub>5</sub>	10 <sub>6</sub>
$r_0$ , нм	2	6	20	60

Глубину минимума  $U_{\min}$ , определяющую возможность дальнейшей коагуляции, можно оценить по величине молекулярных сил притяжения на расстоянии  $h = 2r_0$ . Энергию межмолекулярного притяжения  $U_m$  коллоидных частиц радиусом  $r$  на расстоянии  $h$  друг от друга можно рассчитать на основе теории Е. М. Лифшица по следующей формуле, справедливой при  $h < 10$  нм и условии  $r \gg h$ :

$$U_m = -\frac{Ar}{12h}. \quad (1)$$

При взаимодействии частиц золота через водную прослойку константа  $A = 26 \cdot 10^{-20}$  Дж, а частиц полистирола  $A = 0,9 \cdot 10^{-20}$  Дж.

К сожалению, провести строгую оценку энергии молекулярного притяжения по формуле (1) можно только для частиц радиусом не меньшим  $r = 100$  нм на расстояниях, равных размеру макромолекул небольшой молекулярной массы, например  $M = 10^3$  кг/кмоль и  $h = 4$  нм.

Расчёты энергии взаимодействия частиц при  $r = 100$  нм и  $h = 4$  нм дают следующие результаты: для золота  $U_m = 5,4 \cdot 10^{-19}$  Дж, а для полистирола  $U_m = 1,75 \cdot 10^{-20}$  Дж. Учитывая величину среднекинетической энергии частиц  $E = 1,5kT = 6,06 \cdot 10^{-21}$  Дж ( $T = 293$  К), можно сделать заключение, что в таких коллоидных растворах весьма вероятна *дальняя коагуляция* (во вторичном минимуме). Применение формулы (1) за пределами её точности, т. е. при грубой оценке толщины защитного слоя приводит к следующему выводу: при толщине защитного слоя, соизмеримой с размером частицы, энергия притяжения меньше или соизмерима со среднекинетической энергией частиц. Так, при  $r = h$  энергия притяжения частиц полистирола  $U_m = 7,5 \cdot 10^{-22}$  Дж.

Результат столкновения частиц можно прогнозировать с единых термодинамических позиций следующим образом. Как известно, любой самопроизвольный процесс должен сопровождаться уменьшением свободной энергии (например, изобарно-изотермического потенциала  $G$ ). Исследуя взаимодействие частиц, следует рассматривать изменение  $G$  при сближении частиц. Если при сближении частиц  $G$  уменьшается ( $\Delta G < 0$ ), частицы будут притягиваться друг к другу и отталкиваться при  $\Delta G > 0$ .

Как известно из термодинамики, при постоянном давлении

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2)$$

где  $\Delta H$  — изменение энтальпии системы;  $\Delta S$  — изменение её энтропии.

Поэтому изменение  $G$  при сближении частиц зависит от изменения энтальпии системы и энтропийного члена  $T\Delta S$ . Если при сближении частиц  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ , а  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , то  $\Delta G > 0$  и, следовательно, сближение частиц термодинамически невыгодно. В этом случае стабилизацию системы называют энтальпийной. При энтальпийной стабилизации дисперсной системы следует ожидать коагуляцию при повышении температуры. Если энтальпийный и энтропийный члены отрицательны, но энтропийный член по модулю больше,  $\Delta G > 0$ ; ста-

билизацию системы в этом случае называют энтропийной. Энтропийно стабилизированные системы должны коагулировать при понижении температуры. Возможен случай сближения частиц, сопровождающийся следующими изменениями термодинамических параметров:  $H > 0$ , а  $\Delta S < 0$ . Стабилизацию системы в этом случае называют энтальпийно-энтропийной.

Этот общий подход можно реализовать на полуколичественном уровне, основываясь на теории растворов ВМС, способной предсказать величину и знак изменений энтропии и энтальпии при сближении частиц.

Термодинамическая теория растворов ВМС была разработана независимо друг от друга Флори и Хаггинсом. Эта теория базируется на квазикристаллической модели растворов. Предполагается, что раствор представляет собой совокупность отдельных ячеек, размер которых равен размеру молекул растворителя. Все макромолекулы имеют одинаковый размер, каждая из них занимает несколько соседних ячеек и способна изменять свою форму. Первоначально на основе известного уравнения Больцмана рассчитывается энтропия раствора:

$$S = k \cdot \ln W, \quad (3)$$

где  $W$  — термодинамическая вероятность состояния системы.

Затем рассчитывалась энтропия смешения полимера и растворителя, равная разности энтропии раствора и энтропии чистых полимера и растворителя:

$$\Delta S_{\text{см}} = S_1 - (S_2 + S_3), \quad (4)$$

где  $S_1$  — энтропия раствора;  $S_2$  — энтропия полимера;  $S_3$  — энтропия растворителя.

Опуская промежуточные преобразования, приведём конечное выражение:

$$S_{\text{см}} = -k \cdot (n_1 \cdot \ln v_1 + n_2 \cdot \ln v_2), \quad (5)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — количество смешиваемых молекул растворителя и молекул полимера;  $v_1 = n_1 / (n_1 + xn_2)$  и  $v_2 = xn_2 / (n_1 + xn_2)$  — объёмные доли растворителя и полимера соответственно;  $x$  — количество соседних ячеек, занимаемых молекулой полимера.

Энтальпию смешения можно рассчитать по известной формуле термодинамики:  $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$ . В теории Флори — Хаггинса предполагается, что при растворении можно пренебречь изменением объёма системы, и поэтому  $\Delta H \approx \Delta U$ . Изменение внутренней энергии при растворении  $\Delta u_{12}$  определяется по разности энергии, выделяющейся при образовании связи между молекулами растворителя и полимера



лимера  $u_{12}$ , и энергии, израсходованной на разрыв связей между молекулами растворителя  $u_{11}$  и молекулами полимера  $u_{22}$ . Если при растворении образуется  $p_{12}$  связей, тогда

$$U = p_{12} \cdot \Delta u_{12} = p_{12} [u_{12} - (u_{11} + u_{22}) / 2]. \quad (6)$$

Окончательный результат достигается преобразованием  $p_{12}$  и введением безразмерного параметра взаимодействия, играющего важную роль в теории Флори — Хаггинса:

$$\chi_1 = z \cdot \Delta u_{12} / kT, \quad (7)$$

где  $z$  — координационное число, характеризующее количество молекул растворителя вокруг звена макромолекулы.

Параметр  $\chi_1$  является характеристикой термодинамического качества растворителя.

С учётом формулы (7) изменение внутренней энергии и энтальпии определяется следующим выражением:

$$\Delta H \approx \Delta U = n_1 \cdot v_2 \cdot \chi_1 \cdot kT. \quad (8)$$

Таким образом, в соответствии с теорией Флори — Хаггинса изменение изобарно-изотермического потенциала при смешении можно определить по выражению следующего вида:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = kT \cdot [n_1 \cdot \ln v_1 + n_2 \cdot \ln v_2 + n_1 \cdot v_2 \cdot \chi_1]. \quad (9)$$

Основная сложность применения выражения (9) заключается в том, что параметр взаимодействия  $\chi_1$  не удастся рассчитать теоретически. Его можно вычислить только на основании опытных данных. Один из методов вычисления параметра взаимодействия основан на измерении осмотического давления растворов различных концентраций. Как известно, осмотическое давление  $\Pi$  идеальных растворов может быть вычислено по уравнению Вант-Гоффа:

$$\Pi = \frac{C_2}{M} RT, \quad (10)$$

где  $C_2$  — концентрация раствора в массовом выражении;  $M$  — молекулярная масса растворённого вещества.

Поправку на неидеальность растворов вводят в уравнение (10) в виде степенного ряда следующим образом:

$$\frac{\Pi}{C_2} = RT(B_1 + B_2 C_2 + \dots), \quad (11)$$

где  $B_1, B_2, \dots$  — вириальные коэффициенты (первый, второй, ...).

С помощью вириальных коэффициентов учитываются различные причины отклонения свойств растворов от идеальности. В теории

Флори — Хаггенса показано, что первый вириальный коэффициент равен

$$B_1 = M_2^{-1}, \text{ а второй — } B_2 = \frac{v_2^2}{V_1} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right), \quad (12)$$

где  $v_2$  — объёмная доля полимера;  $V_1$  — молярный объём растворителя.

Из выражения (12) следует, что при  $\chi_1 = \frac{1}{2}$  второй вириальный коэффициент равен нулю. При  $B_2 = 0$  остальные вириальные коэффициенты не равны нулю, но их совместный вклад в неидеальность раствора очень мал. Растворитель раствора, для которого  $B_2 = 0$ , называют  $\theta$ -растворителем. Растворители с  $\chi > 1/2$  являются в термодинамическом отношении плохими, молекулам полимеров в таких растворителях термодинамически выгодно объединяться в ассоциаты. Лучшими для стерической стабилизации являются растворители, для которых  $\chi < 1/2$ .

Молекулам полимеров в таких растворителях более выгодно взаимодействовать с молекулами растворителя, поэтому в таких растворителях между молекулами полимеров будут действовать силы отталкивания, и они смогут создать защитный слой на поверхности частиц.

Тета-качеству растворителя соответствует определённая температура, называемая  $\theta$ -температурой. При этой температуре изменяется термодинамическое качество растворителя. Если для данного растворителя характерна верхняя критическая точка растворения, растворимость будет уменьшаться с уменьшением температуры.

Термодинамическое качество растворителя можно регулировать не только изменением температуры, но и добавлением жидкостей, смешиваемых с растворителем, но не являющихся растворителем для полимера (его стабилизирующего фрагмента). Разработаны методы определения  $\theta$ -температуры и  $\theta$ -состава раствора на основании данных о температуре фазового разделения раствора при разных его концентрациях.

Таким образом, в стерически стабилизированном коллоидном растворе можно вызвать флокуляцию (коагуляцию) изменением температуры и доведением её до  $\theta$ -температуры или добавлением нерастворителя в количестве, равном  $\theta$ -объёму. Условия, при которых флокуляция наступает в результате уменьшения растворимости стабилизирующего фрагмента молекулы полимера, называют критическими

условиями флокуляции (КУФ). Начало флокуляции обнаруживают по резкому росту мутности коллоидного раствора, по результатам изучения реологических свойств растворов.

При изучении влияния на КУФ различных свойств стерически стабилизированных дисперсий была установлена четкая корреляция между критической температурой флокуляции (КТФ) и  $\theta$ -температурой, между критическим объёмом флокуляции (КОФ) и  $\theta$ -составом дисперсионной среды. При изучении влияния размера частиц дисперсной фазы на КУФ были получены следующие результаты. КУФ не зависят от размера частиц, если стабилизирующий фрагмент полимера имеет достаточно высокую молекулярную массу, а размер частиц не очень большой. По-видимому, лондоновские силы притяжения между частицами дисперсной фазы в таких системах не играют решающей роли при флокуляции. Коагуляция существенно облегчается с ростом размера частиц в растворах с низкой молекулярной массой в средах лучшего термодинамического качества, чем  $\theta$ -среда. В таких системах, несомненно, основную роль при коагуляции играют лондоновские силы притяжения.

Второй механизм стабилизации — стабилизация путём вытеснения, наблюдается в тех случаях, когда макромолекулы находятся в растворе и не адсорбируются непосредственно на поверхности частиц. Экспериментально установлено, что при низких концентрациях полимера может происходить вытеснительная коагуляция, а при более высоких — стабилизация. Такое поведение дисперсий в растворах полимеров находит объяснение в рамках общего подхода к проблеме устойчивости дисперсий, основанного на термодинамике и понятии о расклинивающем давлении в тонких плёнках. Было использовано следующее выражение адсорбционной составляющей расклинивающего давления:

$$\Pi = 2 \int_{-\infty}^{\mu} \frac{\partial \Gamma}{\partial h} d\mu, \quad (13)$$

где  $\Gamma$  — удельная адсорбция растворённого вещества в тонкой плёнке;  $\mu$  — химический потенциал растворённого вещества;  $h$  — толщина плёнки.

Из выражения (13) следует, что знак расклинивающего давления определяется знаком производной  $\frac{\partial \Gamma}{\partial h}$ . Если при сближении частиц растворённое вещество будет выдавливаться из прослойки между частицами, т. е. будет происходить отрицательная адсорбция, произ-

водная будет положительной; положительным будет и расклинивающее давление. В этом случае устойчивость системы будет определяться соотношением адсорбционной составляющей и дисперсионными силами притяжения. При небольшой концентрации полимера адсорбция и её производная по  $h$  будут небольшими. Поэтому при небольшой концентрации раствора будут преобладать силы притяжения, а при достаточно большой — отталкивания. Для проверки реальности такого предположения необходимо рассчитать адсорбцию в тонкой плёнке, предполагая, что адсорбция вызвана дисперсионным взаимодействием молекул полимера с частицами, найти производную  $\frac{\partial \Gamma}{\partial h}$  и провести интегрирование в соответствии с выражением (13).

Результаты решения этой сложной, многоступенчатой задачи численными методами послужили основанием придерживаться приведённого объяснения вытеснительной стабилизации и флокуляции.

В заключение следует отметить, что при изучении стабилизации полимерами были поставлены опыты, в которых на модельных системах измерялись силы, действующие между частицами в диапазоне расстояний от 1 до 100–150 нм. Было установлено, что на больших расстояниях преобладали силы притяжения, а на малых — силы отталкивания. Проведённые исследования показали, что вид кривых зависимости сил взаимодействия стерически стабилизированных дисперсий от расстояния между частицами качественно согласуется с теоретическими результатами.

**ЗОЛЬ** — дисперсная система коллоидной степени дисперсности, т. е. содержащая частицы размером меньше  $<10^{-7}$  м. Приставки, стоящие перед словом «золь» (например, аэро-, гидро- и т. д.) указывают на агрегатное состояние дисперсионной среды.

**ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕГОНКА** — перенос вещества с поверхности, имеющей большую кривизну, на поверхность с меньшей кривизной.

Над жидкостью с искривлённой поверхностью равновесное давление пара  $p_r$  отличается от давления насыщенного пара над плоской поверхностью  $p_s$ . Различие этих давлений можно определить, основываясь на условии равновесия жидкой и парообразной фаз — равенстве изобарно-изотермических потенциалов одного моля вещества:  $G_1 = G_2$ .

Предположим, что при изотермическом и обратимом искривлении границы раздела изобарно-изотермический потенциал изменился на величину  $dG_1$  в первой фазе и  $dG_2$  во второй. Очевидно, что в но-

вом состоянии равновесия  $G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2$ , а  $dG_1 = dG_2$ . В изотермическом процессе, как известно,  $dG = v \cdot dp$ . Предположим, что паровая фаза обладает свойствами идеального газа и к ней применимо известное уравнение состояния одного моля  $p_1 v_1 = RT$ . Тогда

$$dG_1 = \frac{RT}{p_1} dp_1. \quad (1)$$

В жидкости  $dG_2 = V_m \cdot dp_2$ . Поэтому

$$\frac{RT}{p_1} dp_1 = V_m dp_2. \quad (2)$$

Искривление границы раздела фаз приводит к изменению давления в жидкой фазе на величину *капиллярного давления*, а в паровой фазе давление изменяется от  $p_s$  до  $p_r$ . Интегрируя (2), получаем

$$RT \ln \frac{p_r}{p_s} = \pm V_m \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (3)$$

Для сферической поверхности  $r_1 = r_2 = r$ , поэтому

$$p_r = p_s \cdot \exp [\pm 2 \sigma V_m / (rRT)], \quad (4)$$

где  $V_m = M / \rho$  — молярный объём жидкости;  $M$  — молекулярная масса,  $\rho$  — плотность жидкости.

Знаки ( $\pm$ ) относятся к выпуклой и вогнутой поверхностям соответственно.

Над вогнутой поверхностью  $p_r < p_s$ , а над выпуклой  $p_r > p_s$ .

Как следует из формул (3) и (4), давление насыщенного пара зависит от радиуса кривизны поверхности. Поэтому в *аэрозолях* с дисперсной фазой в виде капелек жидкости различного радиуса (такие системы называются полидисперсными) происходит испарение мелких капель жидкости и увеличение размера крупных при любом давлении паровой фазы. Это явление называют изотермической перегонкой. Аналогичное явление, называемое *рекристаллизацией*, происходит в полидисперсных коллоидных растворах и суспензиях. В этих системах самопроизвольно происходит укрупнение частиц за счёт растворения мелких частиц.

Давление насыщенного пара зависит не только от радиуса кривизны, но и от геометрической формы поверхности. Для цилиндрической поверхности ( $r_1 = r$ ,  $r_2 = \infty$ ) давление насыщенного пара рассчитывается по следующей формуле:

$$p_r = p_s \cdot \exp [\pm \sigma V_m / (rRT)]. \quad (5)$$

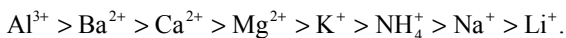
**ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТОЧКА** — концентрация электролита, при которой *электрокинетический потенциал*  $\zeta = 0$ .

**ИНДИФФЕРЕНТНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ** — электролит, не содержащий ионов, способных *специфически адсорбироваться* на поверхности твёрдых тел. Электролиты, содержащие такие ионы, называются неиндифферентными.

**ИОННЫЙ ОБМЕН** — обмен ионов раствора на ионы, содержащиеся в поверхностном слое (ДЭС) или в объёме ионита.

Иониты — высокомолекулярные вещества, способные обменивать содержащиеся в них ионы на другие ионы того же знака, находящиеся в среде, с которой соприкасается ионит. Иониты, обменивающие (поглощающие из раствора) катионы, называются катионитами, а анионы — анионитами.

В ионном обмене основную роль играют электростатические силы. Поэтому адсорбционная способность увеличивается с возрастанием заряда иона, а для равнозарядных ионов — с уменьшением радиуса гидратированного иона. Так, катионы по адсорбционной способности располагаются в следующий ряд:



Уравнение изотермы ионного обмена имеет следующий вид:

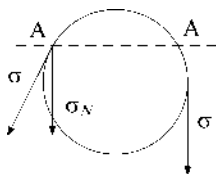
$$\frac{X_1^{1/z_1}}{X_2^{1/z_2}} = k_{1,2} \cdot a_1^{1/z_1} \cdot a_2^{1/z_2},$$

где  $X_i$  — количество поглощенных ионов;  $z_i$  — заряд ионов 1 и 2 с одинаковым знаком заряда;  $a$  — активность ионов в растворе;  $k_{1,2}$  — константа обмена.

**КАПИЛЛЯРНОЕ ДАВЛЕНИЕ** — разность давлений в фазах  $\alpha$  и  $\beta$ , разделенных искривленной границей раздела:

$$\Delta p = p^\beta - p^\alpha. \quad (1)$$

Капиллярное давление обусловлено действием силы поверхностного натяжения. Например, для выпуклой поверхности жидкости (рис. 1) эта сила, действующая по касательной к поверхности, имеет нормальную составляющую  $\sigma_N$ , направленную в объём жидкости, которая и создаёт избыточное (капиллярное) давление в жидкой фазе. Для вогнутой поверхности жидкости центр кривизны расположен в газовой фазе, в которую и направлена нормальная составляющая силы поверхностного натяжения. Поэтому капиллярное давление для вогнутой поверхности считается отрицательным.



**Рис. 1**

*Силы поверхностного натяжения, действующие в сечении A–A капли жидкости и в сечении, проходящем через центр сферы*

Величину капиллярного давления в сферической капле жидкости можно рассчитать следующим образом. По определению давление представляет собой отношение силы к площади. Поэтому давление, создаваемое силами поверхностного натяжения в сечении, проходящем через центр сферы, будет равно

$$\Delta p = \frac{2\pi r \sigma}{\pi r^2} = \frac{2\sigma}{r}. \quad (2)$$

Нетрудно убедиться в том, что капиллярное давление зависит только от радиуса сферы и не зависит от положения выбранного сечения. Советуем читателям самостоятельно рассчитать капиллярное давление в сечении, проходящем через любую точку, удаленную от центра сферы.

Формула (2) является частным случаем следующей формулы, полученной Лапласом для поверхности произвольной геометрической формы:

$$\Delta p = \pm \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (3)$$

где  $r_1$  и  $r_2$  — главные радиусы кривизны.

У сферической поверхности  $r_1 = r_2 = r$ , поэтому капиллярное давление равно  $\Delta p = 2\sigma / r$ .

Из формулы (3) следует, что для цилиндрической поверхности ( $r_1 = r$ ,  $r_2 = \infty$ ) капиллярное давление в 2 раза меньше, чем для сферической при том же радиусе кривизны:

$$\Delta p = \pm \frac{\sigma}{r}. \quad (4)$$

Если давления в газовых фазах над плоской и искривлённой поверхностями жидкости одинаковы (например, равны атмосферному), то несложно убедиться в том, что капиллярное давление равно разности давлений в жидкости под искривлённой границей раздела  $p_r$  и под плоской  $p$ :

$$\Delta p = p_r - p. \quad (5)$$

При таком определении капиллярного давления для выпуклой поверхности  $p_r > p$  ( $\Delta p > 0$ ), а для вогнутой  $p_r < p$  ( $\Delta p < 0$ ).

Под действием капиллярного давления происходит движение жидкостей в тонких капиллярах и пористых телах. Если жидкость при контакте со стенками капилляра образует вогнутую поверхность, то она поднимается в капилляре на высоту  $h$ , при которой гидростатическое давление, равное  $h\rho g$  ( $\rho$  — плотность жидкости,  $g$  — ускорение силы тяжести), уравнивает капиллярное давление.

Один из методов определения поверхностного натяжения основан на измерении высоты капиллярного поднятия жидкости.

**КАПИЛЛЯРНЫЙ ОСМОС** — движение дисперсионной среды относительно дисперсной фазы в пространственно неоднородном растворе ( $\text{grad } C \neq 0$ ). Капиллярный осмос вызван градиентом давления, возникающим в таких растворах.

При  $\text{grad } C \neq 0$  в растворе электролита, ионы которого имеют различные коэффициенты диффузии, возникает электрическое поле. Поэтому скорость движения среды относительно дисперсной фазы, на поверхности которой имеется ДЭС, в пространственно неоднородном растворе электролита будет складываться из скорости капиллярного осмоса и скорости электроосмоса.

**ККМ** — аббревиатура (сокращение) названия критической концентрации мицеллообразования в растворах мицеллярных *поверхностно-активных веществ* (ПАВ). В растворах таких ПАВ при малых концентрациях растворенное вещество находится в основном в виде отдельных молекул или небольших ассоциатов. При ККМ усиливается процесс объединения молекул ПАВ в агрегаты, называемые мицеллами, и при концентрации большей ККМ значительная часть растворенного ПАВ находится в виде мицелл.

## **КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

### 1. Классификация по агрегатному состоянию фаз (табл. 1).

Дисперсная фаза и дисперсионная среда могут находиться в любом агрегатном состоянии: твёрдом, жидком и газообразном.

Дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и твёрдой дисперсной фазой называются коллоидными растворами при размере частиц не более  $10^{-7}$  м. Аналогичные системы с более крупными частицами называются суспензиями.



Таблица 1

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Примеры дисперсных систем
Т	Ж	Коллоидные растворы, суспензии
Ж	Ж	Эмульсии
Г	Ж	Газовые эмульсии, пены
Т	Т	Сплавы, композиционные материалы
Ж	Т	Минералы (опал, жемчуг и др.)
Г	Т	Адсорбенты, катализаторы
Т	Г	Пыль, дым
Ж	Г	Туман
Г	Г	Однофазная система

Дисперсная система, состоящая из двух несмешивающихся жидкостей, называется *эмульсией*. Пузырьки газа в жидкости образуют систему, называемую газовой эмульсией при небольшой объёмной доле газовой фазы. При высокой концентрации газа эту систему называют *пенной*.

Системы с газообразной дисперсионной средой называются *аэрозолями*.

Большинство газов смешиваются друг с другом неограниченно. Однако в середине XX столетия в работах советских учёных было установлено, что смесь азота и аммиака при высоких давлениях (от 2000 до 10 000 атмосфер) и температурах в диапазоне 100–150°C может расслаиваться на две газовые фазы. Позднее расслаивание газов было обнаружено и в других системах.

2. По размеру частиц дисперсные системы делятся на грубодисперсные ( $r > 10^{-7}$  м) и высокодисперсные ( $10^{-9}$  м  $< r < 10^{-7}$  м). Частицы грубодисперсных систем можно увидеть с помощью обычного оптического микроскопа. Они с заметной скоростью оседают под действием силы тяжести. Частицы высокодисперсных систем не обнаруживаются при обычном применении микроскопа (при наблюдении в проходящем свете). Сила тяжести практически не влияет на их поведение. Частицам высокодисперсных систем наиболее характерно интенсивное тепловое (*броуновское*) движение.

3. Дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой по характеру взаимодействия фаз делят на *лиофобные* и *лиофильные*. Для лиофобных систем характерно слабое взаимодействие фаз друг с другом, а в лиофильных системах энергия этого взаимодействия существенно больше.

4. Различают также свободнодисперсные и связнодисперсные системы. В первых частицы дисперсной фазы не связаны друг с дру-

гом и могут свободно перемещаться. В связнодисперсных системах частицы при взаимодействии друг с другом образуют структурную сетку, обладающую прочностью, и не могут свободно совершать тепловое движение. К связнодисперсным системам относятся также твёрдые пористые тела.

Особое место в коллоидной химии занимают высокомолекулярные соединения (ВМС) и их растворы. Диспергирование (растворение) этих веществ может происходить самопроизвольно до отдельных молекул. Образующийся при этом раствор является истинным раствором, но обладает рядом общих с коллоидными растворами свойств. Одной из причин этой общности свойств является близость размеров макромолекул ВМС и коллоидных частиц.

**КОАГУЛЯЦИЯ** — слипание частиц. Коагуляция приводит к сильному изменению свойств дисперсных систем, характер которого зависит от концентрации дисперсной фазы. При малых концентрациях может изменяться окраска коллоидного раствора. В коллоидных растворах, не имеющих характерной окраски, при коагуляции усиливается светорассеяние — они мутнеют. Коагуляция ускоряет *седиментацию* частиц — оседание частиц под действием силы тяжести.

В концентрированных коллоидных растворах коагуляция вызывает *структурирование* раствора, сопровождающееся увеличением вязкости, нередко настолько сильным, что раствор утрачивает характерное свойство жидкости — текучесть.

Коагуляцию в агрегативно-устойчивом растворе можно вызвать добавлением электролита в количестве, равном *порогу коагуляции*.

**КОАГУЛЯЦИЯ БЫСТРАЯ** — разновидность коагуляции коллоидных растворов, характерной особенностью которой является слипание частиц при каждом их столкновении. Так ведут себя частицы при концентрации электролита в дисперсионной среде, равной *порогу коагуляции*.

Скорость коагуляции  $\nu$  оценивают, как и скорость химических реакций, величиной производной  $\nu = \frac{dn}{d\tau}$ , характеризующей изменение числа частиц в единице объёма  $n$  в единицу времени  $\tau$ .

Ход коагуляции во времени наиболее просто описать количественно при концентрации электролита большей или равной *порогу коагуляции*. При этой концентрации каждое столкновение частиц приводит к их слипанию. Поэтому скорость коагуляции будет пропорциональна числу столкновений между частицами в единице объёма в единицу времени. Как известно из молекулярно-кинетической

теории, количество столкновений частиц в единице объёма в единицу времени (частота столкновений) пропорционально квадрату концентрации частиц. Поэтому в теории Смолуховского, называемой теорией быстрой коагуляции, исходное уравнение, позволяющее рассчитать зависимость концентрации первичных частиц и агрегатов различного состава от времени коагуляции, имеет следующий вид:

$$\frac{dn}{d\tau} = -kn^2. \quad (1)$$

Разделение переменных и интегрирование дают следующий результат:

$$\frac{dn}{n^2} = -kd\tau \quad \text{и} \quad \frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + k\tau, \quad (2)$$

где  $n_0$  — концентрация коллоидного раствора при  $\tau = 0$ ,  $n$  — суммарное количество первичных частиц и агрегатов различного состава в единице объёма раствора за время коагуляции  $\tau$ .

Обычно формулу (2), вводя понятие «время половинной коагуляции»  $\theta$  ( $n = n_0 / 2$  при  $\tau = \theta$ ), преобразуют к следующему виду:

$$n = \frac{n_0}{1 + \frac{\tau}{\theta}}. \quad (3)$$

В теории быстрой коагуляции установлено, что время половинной коагуляции можно рассчитать по следующей формуле:

$$\theta = \frac{3\eta}{4kTn_0}.$$

Расчёты показывают, что время половинной коагуляции, например, дисперсной системы, состоящей из частиц сферической формы радиусом  $r = 10^{-7}$  м при объёмной доле дисперсной фазы  $\Phi = 0,1$ , составляет  $\tau = 10$ – $12$  мин.

Изменение во времени концентрации агрегатов, образованных из  $k$  частиц, можно рассчитать по формуле следующего вида:

$$n_k = \frac{n_0 \left( \frac{\tau}{\theta} \right)^{k-1}}{\left( 1 + \frac{\tau}{\theta} \right)^{k+1}}. \quad (4)$$

Теория Смолуховского позволяет оценить долю частиц  $\alpha$  в агрегатах, состоящих из  $k$  и менее частиц, в течение заданного времени коагуляции:

$$\alpha = 1 - \left( \frac{\tau/\theta}{1 + \tau/\theta} \right)^k \cdot \left( 1 + \frac{k}{1 + \tau/\theta} \right). \quad (5)$$

Доля первичных частиц, находящихся в агрегатах до  $k$ -го при  $\tau = \theta$ , равна

$$\alpha = 1 - \frac{k+2}{2^{k+1}}.$$

Расчеты по этой формуле показывают, что при  $\tau = \theta$  четверть частиц сохраняет свою индивидуальность, половина находится в парных агрегатах, около 20% частиц находится в агрегатах из трёх частиц. В агрегатах из 10 частиц к этому моменту времени находится около 1% частиц.

Проверка теории Смолуховского проводится построением по опытным данным графика зависимости  $1/n = f(\tau)$ . В соответствии с теорией этот график должен быть прямой линией с угловым коэффициентом, равным  $1/n_0\theta$ .

Во многих исследованиях было установлено удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных данных.

**КОАГУЛЯЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ** — электролитная коагуляция, вызванная сильным сжатием ДЭС и уменьшением радиуса действия электростатических сил отталкивания, при достаточно высоком потенциале поверхности частиц. Порог концентрационной коагуляции сильно зависит от зарядового числа противоиона добавляемого электролита:

$$C_{kp} \sim \frac{\gamma^A}{A^2 z^6}.$$

**КОАГУЛЯЦИЯ МЕДЛЕННАЯ** — разновидность коагуляции, характерной особенностью которой является образование агрегатов только при столкновении частиц, имеющих кинетическую энергию, достаточную для преодоления потенциального барьера.

Теория кинетики медленной коагуляции, предложенная Н. А. Фуком и Б. В. Дерягиным, позволяет рассчитать влияние потенциального барьера на скорость коагуляции.

В этой теории рассчитывается фактор замедления коагуляции  $w$ , представляющий собой отношение скорости быстрой коагуляции к

скорости коагуляции при наличии на *потенциальной кривой* потенциального барьера  $U_{\max}$ :

$$w = [\exp \frac{U_{\max}}{kT}] / 2\alpha r. \quad (1)$$

Расчеты по формуле (1) показывают, что при  $2\alpha r = 1$  и  $U_{\max} = 15kT$  скорость коагуляции уменьшается в  $\exp(15) = 3,3 \cdot 10^6$  раз, т. е. при таком потенциальном барьере систему можно считать устойчивой.

**КОАГУЛЯЦИЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИОННАЯ** — электролитная коагуляция, вызванная уменьшением потенциала поверхности (нейтрализацией поверхностного заряда в результате специфической адсорбции иона — коагулятора) и, как следствие, уменьшением электростатических сил отталкивания. Порог нейтрализационной коагуляции имеет величину, близкую к изоэлектрической точке коллоидного раствора:

$$C_{kp} \sim \frac{\varphi_1^4}{z^2 A^2}.$$

**КОАГУЛЯЦИЯ ОРТОКИНЕТИЧЕСКАЯ** — коагуляция, происходящая в полидисперсных системах при столкновениях частиц, вызванных не хаотичным броуновским движением, а движением направленным, например при седиментации частиц.

**КОАГУЛЯЦИЯ СТЕСНЕННАЯ** — коагуляция, вызванная действием внешних сил (например, внешнего электрического поля, гравитационного или центробежного поля) на систему, в результате которого происходит повышение концентрации дисперсной фазы и, как следствие, сближение частиц дисперсной фазы.

Стеcнённая коагуляция будет происходить, если внешняя сила, сближающая частицы, будет равна или больше силового барьера, затрудняющего слипание частиц. Этому условию соответствует сближение частиц на расстояние, равное координате силового барьера  $h_1$ . Величину  $h_1$  можно рассчитать известным способом: в точке экстремума функции её производная равна нулю.

Для слабо заряженных частиц ( $\varphi_0 < 0,1$  В) величина  $h_1$  является корнем следующего трансцендентного уравнения:

$$A\alpha[1 + \exp(\alpha h)]^2 / 6B \exp(\alpha h) - (\alpha h)^3 = 0, \quad (1)$$

где  $B = 2\pi\epsilon\epsilon_0\varphi_0^2$ .

При  $\alpha h < 1$  приближенное значение  $h_1$ , полученное на основании формулы (1), равно:

$$h_1 = [A / (B\alpha)^2]^{1/3}. \quad (2)$$

Для сильно заряженных частиц величина  $h_1$  является корнем того уравнения:

$$A\alpha \cdot \exp(\alpha h) / 6B_1 - (\alpha h)^3 = 0, \quad (3)$$

где  $B_1 = 32\pi\epsilon\epsilon_0(RT / zF)^2$ ;  $\gamma = [\exp(zF\phi_0 / 2RT) - 1] / [\exp(zF\phi_0 / 2RT) + 1]$ .

При  $\alpha h < 1$  приближенное значение  $h_1$  имеет следующий вид:

$$h_1 = [A / (B_1\alpha^2)]^{1/3}. \quad (4)$$

При правильной упаковке частиц в суспензии концентрация частиц  $\Phi$  (в объёмных долях) связана со средним расстоянием между частицами выражением следующего вида:

$$\Phi = \frac{\beta}{(1 + h/2r)^3}, \quad (5)$$

где  $\beta$  — коэффициент упаковки, равный 0,52 при кубической упаковке и 0,74 — при гексагональной.

Формулы (1–5) позволяют оценить концентрацию дисперсной фазы, при которой может происходить стеснённая коагуляция.

Стеснённая коагуляция происходит при образовании седиментационного осадка в устойчивой системе под действием гравитационных или центробежных сил, при формировании покрытий электрофоретическим методом и в ряде других технологий, использующих материалы в дисперсном состоянии.

**КОАЛЕСЦЕНЦИЯ** — слияние капелек жидкости в эмульсиях и аэрозолях.

**КОГЕЗИЯ** — понятие, характеризующее взаимодействие одинаковых молекул. Работа когезии — работа, совершаемая при разрыве столбика однородной фазы с площадью поперечного сечения, равной  $1 \text{ м}^2$ . В соответствии с определением поверхностного натяжения работа когезии равна  $W_k = 2\sigma$ .

**КОНДЕНСАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННАЯ** — фазовый переход, происходящий при наличии в системе посторонних частиц, макроповерхностей (например, стенок сосуда и т. д.). В воздухе такими центрами конденсации служат пылинки, газовые ионы и др. В камере Вильсона в пересыщенном паре образуются капли жидкости на ионах, возникающих при пробеге элементарных частиц. При полете самолёта в верхних слоях атмосферы видна белая полоса водяного тумана, образующегося на частицах отработанного горючего. Аналогичного рода явления происходят в пузырьковой камере.

В теории гетерогенной конденсации Фольмера показано, что при наличии в системе макropoверхностей, смачиваемых новой фазой, работа образования зародыша новой фазы меньше, чем при отсутствии таких поверхностей:

$$\frac{W_{\text{гет}}}{W_{\text{гом}}} = \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cdot \cos \theta + \frac{1}{4} \cdot \cos^3 \theta,$$

где  $W_{\text{гет}}$  и  $W_{\text{гом}}$  — работа образования зародыша новой фазы при гетерогенной и гомогенной конденсации соответственно;  $\theta$  — краевой угол.

Как следует из приведённой формулы, работа образования зародыша новой фазы, например при  $\theta = 90^\circ$ , уменьшается в два раза.

**КОНДЕНСАЦИЯ ГОМОГЕННАЯ** — фазовый переход, происходящий при отсутствии посторонних центров конденсации (пылинок и т. п.).

В результате фазового перехода в гомогенной системе появляется новая фаза и система становится гетерогенной. Теория этого вида конденсации была создана Фольмером. Согласно этой теории, новая фаза образуется в результате случайного скопления молекул пара в микрообъёмах системы. Эти скопления молекул то образуются, то исчезают благодаря тепловому движению молекул. Они могут стать центрами конденсации только в том случае, если созданы условия, при которых они устойчивы. Процесс конденсации, основанный на представлениях Фольмера, был исследован Гиббсом с позиций термодинамики.

При образовании в паре капли жидкости радиусом  $r$  изохорно-изотермический потенциал изменяется на величину:

$$\Delta F = F_{\text{кон}} - F_{\text{нач}} = \mu_2 n + \sigma S - \mu_1 n, \quad (1)$$

где  $\mu_2$  и  $\mu_1$  — химический потенциал новой и старой фаз соответственно;  $n$  — количество молей вещества, перешедшее из старой фазы в новую;  $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкости;  $S$  — поверхность образовавшихся капель жидкости (новой фазы).

При образовании частиц сферической формы уравнение (1) можно записать следующим образом:

$$\Delta F = (\mu_2 - \mu_1) \frac{4\pi r^3}{3V_m} + 4\pi r^2 \sigma, \quad (2)$$

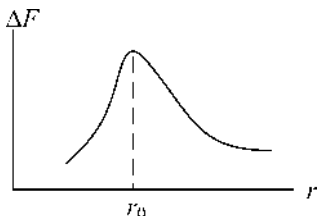
где  $V_m$  — молярный объём жидкости.

Как следует из выражения (2), при  $\mu_2 > \mu_1$   $\Delta F$  монотонно увеличивается с ростом радиуса капли. В таких условиях случайно образо-

вавшееся скопление молекул (зародыш новой фазы) не может увеличиваться в размерах, так как этот процесс сопровождается увеличением  $\Delta F$ . Поэтому образовавшееся скопление молекул будет распадаться.

При  $\mu_2 < \mu_1$  на зависимости  $\Delta F = f(r)$  при  $r = r_0$  имеется максимум (рис. 1). Такой ход зависимости  $\Delta F = f(r)$  означает, что в данных условиях могут самопроизвольно увеличиваться в размерах только зародыши новой фазы с  $r \geq r_0$ , так как увеличение их размера сопровождается уменьшением  $\Delta F$ . Таким образом, процесс конденсации возможен, если созданы условия, при которых может образоваться зародыш новой фазы с радиусом  $r \geq r_0$ . Частицу с радиусом  $r = r_0$  называют равновесным (критическим) зародышем новой фазы. Величину  $r_0$  можно определить из условия экстремума функции  $\Delta F = f(r)$  при  $r = r_0$ :

$$\frac{d(\Delta F)}{dr} = (\mu_2 - \mu_1) \frac{4\pi r_0^2}{V_m} + 8\pi r_0 \sigma = 0. \quad (3)$$



**Рис. 1**

*Зависимость  $\Delta F = f(r)$  при  $\mu_2 < \mu_1$ .*

Из уравнения (3) следует, что

$$r_0 = \frac{2\sigma V_m}{\mu_1 - \mu_2}. \quad (4)$$

В полученном выражении  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — химические потенциалы конденсирующегося вещества в парообразном и жидком состоянии.

Химический потенциал пара (как идеального газа) при давлении  $P$  определяется следующим известным выражением:

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \cdot \ln P. \quad (5)$$

Химический потенциал жидкости можно приравнять химическому потенциалу находящегося с жидкостью в равновесии насыщенного пара:



$$\mu_2 = \mu_0 + RT \cdot \ln P_S, \quad (6)$$

где  $P_S$  — давление насыщенного пара.

Подставляя формулы (5) и (6) в формулу (4), получим

$$r_0 = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \frac{P}{P_S}}. \quad (7)$$

Так как  $r_0 > 0$ ,  $\ln(P/P_S) > 0$ ,  $(P/P_S) > 1$  и, следовательно,  $P > P_S$ .

Таким образом, равновесный (критический) зародыш новой фазы образуется при  $P > P_S$ , т. е. в пересыщенном паре. Степень пересыщения  $(P/P_S)$  определяет размер равновесного зародыша. Величина максимума зависимости  $\Delta F = f(r)$  называется работой образования критического зародыша. Подстановкой выражения (7) в (2) получена формула для расчёта этой работы в следующем виде:

$$\Delta F_0 = \frac{4\pi r_0^2 \sigma}{3} = \frac{1}{3} S_0 \sigma = \frac{V_0}{r_0} \sigma, \quad (8)$$

где  $S_0$  и  $V_0$  — поверхность и объём критического зародыша.

Как следует из формулы (8), работа образования критического зародыша составляет одну треть его поверхностной энергии.

Образование новой фазы через флуктуации плотности происходит не только при образовании капель жидкости в пересыщенном паре, но имеет место и при образовании кристалликов в переохлаждённом расплаве, а также при образовании пузырьков пара в перегретой жидкости.

**КРАЕВОЙ УГОЛ** — мера смачиваемости поверхности — угол, образованный смачиваемой поверхностью и касательной, проведенной к поверхности жидкости в точку контакта трех фаз (рис. 1). Линию контакта трёх фаз называют периметром смачивания.

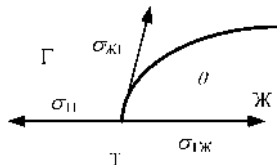


Рис. 1

К понятию краевого угла  $\theta$

Принято считать, что поверхность смачивается жидкостью, если  $\theta < 90^\circ$  ( $\cos \theta > 0$ ), и не смачивается, если  $\theta > 90^\circ$  ( $\cos \theta < 0$ ). Краевой угол зависит от соотношения сил поверхностного натяжения, действующих на периметр смачивания.

В условиях механического равновесия капли

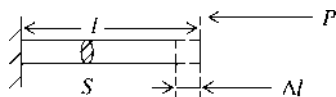
$$\cos \theta = (\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}) / \sigma_{ЖГ}. \quad (1)$$

В формуле (1), полученной Юнгом, экспериментально определяются только  $\sigma_{ЖГ}$  и краевой угол  $\theta$ .

В теории смачивания Дерягина — Фрумкина показано, что для обеспечения термодинамического равновесия капли на поверхности твёрдого тела необходимо предполагать, что газовой фазой этой системы является насыщенный пар смачивающей жидкости, а на поверхности твёрдого тела за пределами капли имеется образованная в результате адсорбции из насыщенного пара *тонкая несимметричная плёнка* (адсорбционный слой). В соответствии с этой теорией косинус краевого угла определяется поверхностным натяжением на границе Ж—Г и *расклинивающим давлением*  $\Pi = f(h)$  в *тонкой* адсорбционной плёнке, сообщаемой с каплей жидкости.

**КРИТЕРИЙ ГРИФФИТСА** — характеристика условия, при котором происходит разрушение упругого твёрдого тела, вызванное механическим воздействием.

При действии внешних сил в твёрдом теле происходит смещение атомов или ионов. Тело деформируется. Различные виды деформации можно свести к двум основным видам — к растяжению (сжатию) и к сдвигу. Эти виды деформации вызваны двумя проекциями внешних сил: нормальной к поверхности тела  $P_N$  и тангенциальной  $P_T$ . Нормальная составляющая вызывает деформацию растяжения или сжатия, а тангенциальная — сдвиг. Действие внешних сил оценивают величиной напряжения  $\tau = P / S$  ( $S$  — площадь поверхности, к которой приложена сила  $P$ ). Реакцию твёрдого тела на механическое воздействие оценивают величиной относительной деформации  $\gamma = \Delta l / l$  (рис. 1).



**Рис. 1**

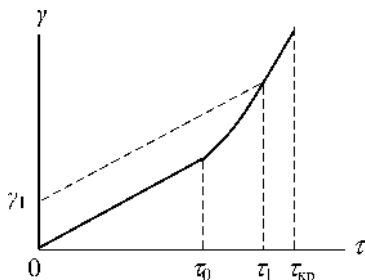
К понятию «относительная деформация»

Для некоторых твёрдых тел  $\gamma$  и  $\tau$  связаны линейной зависимостью (закон Гука):

$$\tau = E \frac{\Delta l}{l} = E \gamma, \quad (1)$$

где  $E$  — модуль Юнга.

Эксперименты показывают, что закон Гука соблюдается при небольших напряжениях  $\tau$  (рис. 2). На линейном участке деформация обратима; после снятия нагрузки тело восстанавливает свою форму и размеры. При больших напряжениях деформация необратима; после снятия нагрузки (например, величиной  $\tau_1$ ) наблюдается остаточная деформация  $\gamma_1$ . Такое свойство твёрдых тел называют *пластичностью*.



**Рис. 2**

*Зависимость относительной деформации от напряжения*

Повышение напряжения до  $\tau_{кр}$  приводит к разрушению тела. Закон Гука применим и к деформации сдвига. Коэффициент пропорциональности между напряжением сдвига и относительной деформацией для деформации сдвига называется модулем сдвига  $G$ .

Прочность твёрдого тела определяется силами взаимодействия друг с другом молекул или ионов этого тела. Для ионных твёрдых тел работу  $W_T$ , совершаемую при разрушении тела, можно оценить, пользуясь законом Кулона, следующим образом:

$$W_T = U \cdot n = F \cdot \Delta l_{кр} \cdot n, \quad (2)$$

где  $F$  и  $U$  — сила и энергия кулоновского взаимодействия  $n$  пар ионов, расположенных на  $1 \text{ м}^2$  поверхности;  $\Delta l_{кр}$  — смещение ионов, при котором происходит разрушение тела.

Сравнение  $W_T$  с экспериментальным значением  $W_э$  показывает, что  $W_T \gg W_э$  (в 100 и более раз). Причина этого расхождения кроется в том, что при теоретической оценке прочности по формуле (2) предполагалось одновременное разрушение всех связей между ионами. В реальных твердых телах имеются различного рода дефекты кристаллической решетки — она неидеальна. Эти неоднородности структуры кристаллической решетки и являются центрами развития деформации и разрушения тела.

При упругой деформации в твёрдом теле накапливается потенциальная энергия  $W$ . При бесконечно малой деформации  $d(\Delta l)$  совершается работа величиной  $dW = Pd(\Delta l) = \frac{SE}{l}\Delta l d(\Delta l)$ , а при конечной деформации  $\Delta l$ :

$$W = \int_0^{\Delta l} \frac{SE}{l} \Delta l d(\Delta l) = \frac{SE}{l} \cdot \frac{(\Delta l)^2}{2} = \frac{\tau^2}{2E} Sl = \frac{\tau^2}{2E} V, \quad (3)$$

где  $V = Sl$  — объём деформируемого тела.

Таким образом, при упругой деформации в единице объёма тела накапливается потенциальная энергия, равная

$$W_{\text{уд}} = \frac{\tau^2}{2E}. \quad (4)$$

При действии внешних сил в твёрдом теле первоначально возникают микротрещины. При этом происходит уменьшение потенциальной энергии деформированного тела на величину, равную

$$W = W_{\text{уд}} V_{\text{тр}} = \frac{\tau^2}{2E} h^2 a, \quad (5)$$

где  $V_{\text{тр}} = h^2 a$  — объём сквозной микротрещины, размеры которой  $h$  и  $a$ .

Появление микротрещины, т. е. границы раздела твёрдого тела со средой, в которой происходит деформация, приводит к появлению у твёрдого тела поверхностной энергии величиной

$$W = 2ha \cdot \sigma. \quad (6)$$

В целом при возникновении микротрещины потенциальная энергия тела изменяется на величину

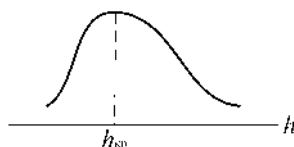
$$\Delta W = 2ha\sigma - \frac{\tau^2}{2E} h^2 a. \quad (7)$$

На зависимости  $\Delta W = f(h)$  при  $h = h_{\text{кр}}$  имеется максимум (рис. 3). Если  $h < h_{\text{кр}}$ , увеличение микротрещины приводит к увеличению энергии тела. Начало разрушению тела дают микротрещины размером  $h > h_{\text{кр}}$ ; их рост приводит к уменьшению потенциальной энергии тела.

Величину  $h_{\text{кр}}$  можно рассчитать из условия максимума  $\Delta W$  при  $h = h_{\text{кр}}$ , т. е.  $\frac{d(\Delta W)}{dh} = 0$ . Из этого условия следует, что

$$h_{\text{кр}} \tau_{\text{кр}}^2 = 2\sigma E. \quad (8)$$

$$\Delta W$$



**Рис. 3**

*Изменения потенциальной энергии тела при образовании микротрещины размером  $h$*

В полученном выражении (*критерии Гриффитса*) справа стоят физические константы вещества, поэтому и левая часть должна быть постоянной. Таким образом, критический размер микротрещин обратно пропорционален квадрату напряжения.

Критерий (8) даёт объяснение известному из практики правилу: «сухой» помол (дробление в газовой среде) требует больших затрат энергии, чем «мокрый» помол (дробление в жидкости). Это правило объясняется тем, что поверхностное натяжение твёрдого тела на границе с жидкостью меньше, чем на границе с газом. Поэтому разрушение тела (при наличии микротрещин определённого размера) в жидкости будет происходить при меньшем напряжении, чем в газовой фазе.

В работах академика П. А. Ребиндера было установлено, что при мокром помоле добавка в дисперсионную среду поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволяет снизить затраты энергии на помол вещества. Эта экономия энергии объясняется тем, что ПАВ адсорбируются на поверхности твёрдых тел и при этом снижается поверхностное натяжение тела.

Критерий (8) применим к твердым телам, у которых мал участок пластической деформации ( $\tau_0 - \tau_{кр}$ ).

**КРИТЕРИЙ ЭЙЛЕРСА — КОРФА** — установленное опытным путем соотношение между электрокинетическим потенциалом  $\zeta$  и параметром Дебая  $\alpha$  при концентрации электролита, равной порогу коагуляции дисперсной системы:

$$\zeta^2 / \alpha = \text{const.}$$

Этот критерий был обоснован теоретически Б. В. Дерягиным в теории электростатической составляющей расклинивающего давления для слабо заряженной поверхности.

**ЛИОФИЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ** — поверхность, смачиваемая жидкостью.

**ЛИОФОБНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ** — поверхность, не смачиваемая жидкостью.

**МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ** — поверхностное натяжение границы раздела конденсированных фаз (Т–Ж, Ж<sub>1</sub>–Ж<sub>2</sub>).

**МЕМБРАНА** — полупроницаемая перегородка (в виде плёнки, пластины, трубки), изготовленная из металла, стекла, керамики, полимеров. Наибольшее применение получили полимерные мембраны из целлюлозы и её эфиров, полиамидов и других полимеров.

Различают ионитовые и неионогенные мембраны. Ионитовые мембраны представляют собой системы, состоящие из заряженного каркаса в виде сетки макромолекул полиэлектролита с фиксированными ионами одного знака и распределённых в объёме этого каркаса низкомолекулярных противоионов, способных обмениваться на ионы окружающей среды. По знаку заряда обмениваемого иона различают катионитовые мембраны (катиониты) и анионитовые (аниониты). Ионитовые мембраны применяются главным образом при получении пресной и деминерализованной воды электродиализом растворов. Различают также сплошные и пористые мембраны. У сплошных мембран отсутствуют поры постоянного размера. Их проницаемость обеспечивается системой «дырок» флуктуационной природы. Поры мембран, используемых при гиперфильтрации (обратном осмосе), имеют размеры 3–5 нм и при микрофильтрации — >50 нм.

**МЕМБРАННОЕ (ДОННАНОВСКОЕ) РАВНОВЕСИЕ** — состояние системы из двух растворов электролитов, разделённых мембраной, причём в первом растворе находятся не проходящие через мембрану коллоидные частицы или полимолекулярные ионы одного знака, например  $R^-$ , и низкомолекулярные ионы другого знака, например  $Na^+$ . Во втором растворе находятся только низкомолекулярные ионы, например  $Na^+$  и  $Cl^-$ , способные проходить через мембрану. Теория установления равновесия в такой системе была предложена Доннаном.

Допустим исходная концентрация раствора электролита во втором сосуде  $C_2$ , а в первом —  $C_1$ . Для простоты предположим, что растворы, разделённые мембраной, имеют равные объёмы.

К моменту установления равновесия в первый раствор перейдёт  $x$  молей  $NaCl$  поэтому концентрация  $Na^+$  в нём станет равной  $C_1 + x$ , а концентрация  $Cl^-$  —  $x$ . Во втором растворе концентрация  $NaCl$  уменьшится до  $C_2 - x$ . Условием равновесия будет равенство электрохимических потенциалов ионов в первом и втором растворах:

$$\mu_+^I = \mu_+^{II} \text{ и } \mu_-^I = \mu_-^{II}. \quad (1)$$

Для идеальных растворов равенства (1) имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} RT \ln x - F\varphi^I &= RT \ln(C_2 - x) - F\varphi^{II}, \\ RT \ln(C_1 + x) + F\varphi^I &= RT \ln(C_2 - x) + F\varphi^{II}. \end{aligned} \quad (2)$$

Складывая эти равенства, получим

$$x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2}. \quad (3)$$

Как следует из формулы (3), при  $C_1 \ll C_2$  низкомолекулярный электролит равномерно распределяется в растворах по разные стороны от мембраны. При  $C_1 \gg C_2$  низкомолекулярный электролит практически не проходит через мембрану.

Важным следствием мембранного равновесия является возникновение разности потенциалов между растворами по разные стороны от мембраны. Величина этой разности потенциалов, называемой потенциалом Доннана, определяется из равенств (2) следующим образом:

$$\varphi^I - \varphi^{II} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_+^{II}}{C_+^I} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_-^{II}}{C_-^I}.$$

Для реальных растворов:

$$\varphi^I - \varphi^{II} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+^{II}}{a_+^I} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_-^{II}}{a_-^I},$$

где  $a_+^I$  и  $a_-^I$  — активности ионов по одну сторону от мембраны;  $a_+^{II}$  и  $a_-^{II}$  — по другую.

**МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ** — методы, основанные на различной проницаемости компонентов смеси через полупроницаемую мембрану под действием градиента давления (баромембранные процессы), концентрации (диффузионномембранные процессы) или электрического потенциала (электромембранные процессы).

В зависимости от размера капилляров мембраны и величины применяемого давления различают: фильтрацию — процесс разделения суспензий с помощью макропористой мембраны, через которую под давлением (не более 300 кПа) проходит жидкая фаза (фильтрат), а частицы суспензии задерживаются мембраной в виде осадка; ультрафильтрацию, предназначенную для концентрирования коллоидных растворов и растворов ВМС и их очистки от низкомолекулярных веществ. Механизм ультрафильтрации близок к обычному фильтрова-

нию. Размер капилляров, применяемых в этом методе мембран, меньше размера коллоидных частиц, а давление достигает несколько тысяч кПа. В результате ультрафильтрации получается более концентрированный коллоидный раствор, а не осадок; гиперфильтрация (обратный осмос) — процесс концентрирования растворов путём их продавливания через микропористые мембраны под давлением, которое превышает осмотическое давление, характерное для концентрируемого раствора. Обратный осмос проводят при давлении до 10 МПа и выше. Он применяется для опреснения солёных и очистки сточных вод.

Диализ, испарение через мембрану, мембранное газоразделение (относятся к диффузионно-мембранным процессам) основаны на различной скорости диффузии компонентов смеси через сплошную или пористую мембрану (радиус пор 5–30 нм) в поле градиента концентрации.

Электродиализ — мембранный метод разделения растворов под действием внешнего электрического поля, нашёл наибольшее применение среди электромембранных процессов. Применение в электродиализе пористых мембран (радиус пор 2–8 нм), проницаемых для ионов, позволяет отделять электролиты от неэлектролитов, проводить очистку электролитов коллоидных растворов. С помощью ионообменных мембран электродиализом растворов получают пресную и деминерализованную воду.

**МЕТОД СИМБАТНОСТИ** — метод оценки минимальной возможной толщины поверхностного слоя растворов ПАВ, предложенный академиком А. И. Русановым [16]. Этот метод основан на условии устойчивости поверхностного слоя в отношении его толщины, т. е. способности поверхностного слоя восстанавливать свою равновесную толщину при её случайных изменениях. Было показано, что признаком устойчивости поверхностного слоя, вытекающим из условий устойчивости, является симбатное изменение составов поверхностного слоя и сосуществующих фаз вдали от критического состояния. Основываясь на *методе слоя конечной толщины*, получено следующее выражение (предполагается несжимаемость жидкости):

$$\Gamma = \frac{(y-x)z}{(1-x)[v_0 + (v_1 - v_0)y]}, \quad (1)$$

где  $y$  и  $x$  — молярная доля ПАВ в поверхностном слое и в объёме раствора соответственно;  $v_0$  и  $v_1$  — молярные объёмы растворителя и растворённого вещества соответственно;  $z$  — толщина поверхностного слоя.



Используя критерий симбатности ( $dy/dx > 0$ ) и выражение (1), получена следующая формула, по которой оценивается минимальная возможная толщина поверхностного слоя:

$$z = (v_1 - v_0)\Gamma_1 - v \frac{d\Gamma_1}{dx}, \quad (2)$$

где  $v = v_0 + (v_1 - v_0)x_1$  — молярный объём раствора,

$$\Gamma_1 = \Gamma(1 - x).$$

Применение критерия симбатности показало, что мономолекулярная модель поверхностного слоя для многих бинарных растворов не согласуется с условием устойчивости. В качестве примера приведём величину минимальной возможной толщины поверхностного слоя водного раствора капроновой кислоты [14]. Она оказалась равной 88 нм!

**МЕТОД СЛОЯ КОНЕЧНОЙ ТОЛЩИНЫ** — один из методов изучения поверхностных явлений.

В этом методе неоднородный поверхностный слой рассматривается как отдельная фаза гетерогенной системы, но фаза неавтономная, т. е. неспособная существовать самостоятельно. Ей приписывается определённая толщина. Термодинамическая теория плоского поверхностного слоя, основанная на этих представлениях, разработана Гуггенгеймом.

Уравнение, объединяющее 1-е и 2-е начала термодинамики, применительно к поверхностному слою записывается в том же виде, что и для однородных фаз:

$$dU = TdS + s dA - p dV + \sum \mu_i dN_i. \quad (1)$$

Интегрирование этого уравнения даёт

$$U = TS + \sigma A - pV + \sum \mu_i N_i. \quad (2)$$

Полный дифференциал этой функции равен

$$dU = TdS + SdT + \sigma dA + A d\sigma - p dV - V dp + \sum \mu_i dN_i + \sum N_i d\mu_i. \quad (3)$$

Разность выражений (2) и (3) имеет следующий вид:

$$SdT + A d\sigma - V dp + \sum N_i d\mu_i = 0. \quad (4)$$

Деление этого уравнения на общее количество молей, содержащихся в поверхностном слое бинарного раствора (число компонентов  $k = 2$ ), даёт следующий результат:

$$s dT + A_m \cdot d\sigma - V_m \cdot dp + y_1 \cdot d\mu_1 + y_2 \cdot d\mu_2 = 0, \quad (5)$$

где  $s$ ,  $A_m$  и  $V_m$  — соответствующие величины, рассчитанные на моль вещества, содержащегося в поверхностном слое раствора;  $y_1$  и  $y_2$  —

молярные доли растворителя и растворённого вещества в поверхностном слое.

В объёме раствора химические потенциалы компонентов и их концентрации связаны уравнением Гиббса — Дюгема, которое при  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$  имеет следующий вид:

$$x_1 \cdot d\mu_1 + x_2 \cdot d\mu_2 = 0. \quad (6)$$

Из этого уравнения следует, что

$$d\mu_1 = -x_2 \cdot d\mu_2 / x_1. \quad (7)$$

Как известно, химические потенциалы соответствующих компонентов равновесной гетерогенной системы одинаковы в объёме и в поверхностном слое. Подставив соотношение (7) в уравнение (5) и предполагая постоянство  $p$  и  $T$ , получим

$$-\frac{d\sigma}{d\mu} = \frac{y_2 - x_2}{1 - x_2} \cdot \frac{1}{A_m}. \quad (8)$$

Производная, стоящая в левой части равенства, в соответствии с теорией Гиббса равна удельной адсорбции  $\Gamma$ . Учитывая это обстоятельство и опуская индекс «2», получим

$$\Gamma = \frac{y - x}{1 - x} \cdot \frac{1}{A_m} = \frac{y - x}{1 - x} \cdot \frac{z}{V_m}, \quad (9)$$

где  $V_m$  и  $z$  — молярный объём и толщина поверхностного слоя.

Из уравнения (9), полученного академиком А. И. Русановым, следует, что  $\Gamma > 0$ , если  $y > x$ , и  $\Gamma < 0$ , если  $y < x$ ; при положительной адсорбции концентрация раствора в поверхностном слое больше, чем в объёме, а при отрицательной — больше в объёме. Таким образом, метод слоя конечной толщины даёт физическое объяснение знака удельной адсорбции по Гиббсу.

Молярный объём зависит от концентрации раствора. Для конденсированной фазы можно допустить аддитивность молярного объёма. В этом случае формула (9) принимает следующий вид:

$$\Gamma = \frac{y - x}{1 - x} \cdot \frac{z}{v_0 + (v - v_0)y}, \quad (10)$$

где  $v_0$  и  $v$  — молярные объёмы растворителя и растворённого вещества соответственно.

Уравнение (10) использовано при оценке минимальной возможной толщины поверхностного слоя растворов ПАВ *методом симбатности*.

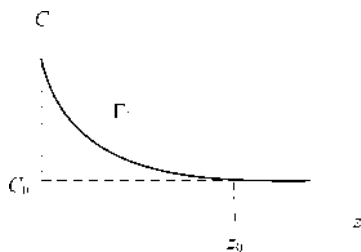
Это уравнение позволяет оценить толщину поверхностного слоя  $z$ , если задан его состав  $y$ . Толщину поверхностного слоя растворов ограниченно растворимых ПАВ можно рассчитать по уравнению (10), руководствуясь следующими соображениями. В поверхностном слое таких растворов за счёт положительной адсорбции может достигаться предел растворимости, т. е. может образоваться насыщенный раствор определённой концентрации. Если предположить, что концентрация насыщенного раствора в поверхностном слое не сильно отличается от растворимости данного ПАВ при соответствующей температуре, по уравнению (10) можно рассчитать толщину поверхностного слоя. Результаты расчётов по этой методике оказались довольно близкими к результатам, полученным другими методами. На этой основе высказано предположение о следующем сценарии адсорбционного процесса в растворах ограниченно растворимых ПАВ. После достижения предела растворимости в поверхностном слое дальнейшее повышение концентрации ПАВ в объёме раствора приводит к увеличению толщины поверхностного слоя при сохранении его состава.

Толщину поверхностного слоя можно оценить также, используя соотношение между относительной адсорбцией по Гиббсу и истинным содержанием адсорбируемого вещества в поверхностном слое (адсорбция по Ленгмюру). Как известно, удельная адсорбция в теории Гиббса  $\Gamma$  и в теории Ленгмюра  $\Gamma_L$  имеет различное физическое содержание. По Гиббсу удельная адсорбция представляет собой избыток растворённого вещества, а по Ленгмюру она характеризует всё вещество, содержащееся в поверхностном слое раствора. Предполагая, что разделяющая поверхность, относительно которой рассчитывается адсорбция, совпадает с поверхностью раствора, можно ожидать, что будет справедливо следующее соотношение:

$$\Gamma_L = \Gamma_1 + C \cdot z_0, \quad (11)$$

где  $\Gamma_1 = \Gamma(1 - x)$  — удельная адсорбция, рассчитанная относительно эквимолекулярной разделяющей поверхности;  $C$  — равновесная концентрация раствора (в моль/м<sup>3</sup>).

Соотношение (11) при положительной адсорбции иллюстрирует рисунок 1.



**Рис. 1**

*Изменение концентрации раствора в поверхностном слое раствора при положительной адсорбции*

Выражение (11) позволяет провести оценку толщины поверхностного слоя растворов ПАВ по опытным данным о зависимости  $\sigma=f(x)$  и  $\gamma=f(x)$ . Подстановка в формулу (11)  $\Gamma_L$  и  $\Gamma_1$  в соответствии с формулами:

$$\Gamma_1 = \frac{b}{RT} \cdot \frac{(1-x)ax}{(1+ax)^2} \text{ и } \Gamma_L = \frac{b}{2RT} \cdot \frac{2ax}{1+2ax}$$

даёт выражение, из которого после несложных преобразований следует

$$z_0 = \frac{abx}{RT} \cdot \frac{1+ax(a+2)}{(1+ax)^2} \cdot \frac{1}{1+2ax} \cdot \frac{Mx+M_p(1-x)}{\rho} \cdot \beta, \quad (12)$$

где  $M$  и  $M_p$  — молекулярные массы растворённого вещества и растворителя;  $\rho$  — плотность раствора;  $\beta = \left(1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln x}\right)^{-1}$  — поправка на неидеальность раствора.

Расчёты по формуле (12) свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации раствора толщина поверхностного слоя увеличивается, достигает максимума и затем убывает. При  $x \rightarrow 1$ ,  $\gamma \rightarrow 1$  (используется симметричная система стандартных состояний),  $\beta \rightarrow 1$  и при  $a \gg 1$

$$z_0 \rightarrow \frac{b}{2RT} \cdot \frac{M}{\rho} \rightarrow \frac{\Gamma_\infty M}{\rho}, \quad (13)$$

где  $\Gamma_\infty$  — предельная адсорбция, соответствующая образованию насыщенного монослоя;  $M$  и  $\rho$  — молекулярная масса и плотность ПАВ.

Формула (13), как известно, характеризует толщину насыщенного монослоя.

Результаты расчёта  $z_0$  по формуле (12) согласуются с результатами, полученными на основе критерия симбатности для водных растворов алифатических кислот и спиртов, и с результатами метода, применимого к растворам ограниченно растворимых ПАВ [8].

**НАБУХАНИЕ** — первая стадия растворения большинства полимеров, в течение которой происходит поглощение низкомолекулярного растворителя, сопровождающееся увеличением объёма и массы полимера. Набухание происходит только в тех растворителях, которые имеют родство к полимеру.

В твердых полимерах, как и в низкомолекулярных веществах, плотность упаковки вещества оценивается коэффициентом упаковки — отношением собственного объёма молекул к истинному объёму тела, состоящего из этих молекул. У многих полимеров коэффициент упаковки не превышает величину 0,7, т. е. около 30% объёма полимера составляют пустоты различного размера и формы.

В начальный момент после соприкосновения полимера с растворителем происходит проникновение растворителя в пустоты решетки или сетки полимера. При заполнении пустот жидкостью ослабляются силы притяжения, действующие между пачками (глобулами), и за счёт энергии теплового движения они удаляются друг от друга на большие равновесные расстояния. Происходит набухание полимера. Набухание обычно протекает в две стадии. Вначале происходит выделение тепла и некоторое уменьшение объёма системы, называемое контракцией, — объём набухшего полимера оказывается меньше суммы объёмов сухого полимера и поглощенного растворителя. На этой стадии объём поглощенного растворителя обычно не превышает 30–40% объёма полимера.

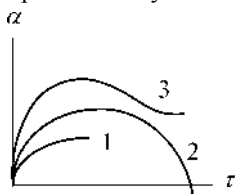
Набухание может привести к возникновению большого давления, если что-нибудь препятствует увеличению объёма полимера. Давление набухания имеет осмотическую природу, так как границу раздела полимера с растворителем можно представлять как полупроницаемую перегородку; через неё преимущественно проникают более подвижные молекулы растворителя.

Склонность полимеров к набуханию оценивают степенью набухания, которая представляет собой отношение объёма поглощенной полимером жидкости  $v$  к массе полимера  $m$ :

$$\alpha = \frac{v}{m}. \quad (1)$$

Исследование кинетики набухания показало, что наблюдаются три типа кинетических кривых (рис. 1). В первом случае (кривая 1)

степень набухания достигает некоторого предела и далее не изменяется во времени. В этом случае соприкосновение полимера с растворителем заканчивается набуханием и система всё время остаётся двухфазной. В равновесном состоянии одной фазой является набухший полимер, который можно рассматривать как раствор растворителя в полимере, а второй фазой является раствор полимера. Такое набухание называют ограниченным. Оно аналогично ограниченному смешению жидкостей. Для такого суждения имеются все основания. Твёрдые полимеры по своему агрегатному состоянию ближе к жидкостям, они аморфны, т. е. не дают четких рентгенограмм. В полимерах наблюдается только ближний порядок и не наблюдается дальний порядок, характерный для кристаллических веществ. Таким образом, можно провести аналогию между набуханием полимеров и ограниченным смешением двух жидкостей. Равновесные свойства таких систем характеризуют, как известно, фазовыми диаграммами, т. е. зависимостями состава соприкасающихся растворов от температуры. При образовании истинных растворов состав фаз определяется только температурой (при постоянном давлении) и не изменяется при достижении данной температуры нагреванием более холодного раствора или охлаждением более горячего. Опыты показали, что отмеченные свойства характерны и для растворов полимеров. Отличие заключается только в том, что равновесие в растворах ВМС достигается значительно медленнее; иногда — в течение недель. Последнее обусловлено большими размерами молекул ВМС.



**Рис. 1**

*Зависимость степени набухания от времени контакта полимера с растворителем*

Кривая 2 рисунка 1 характеризует процесс взаимодействия полимера с растворителем, заканчивающийся образованием раствора полимера. Кривая 3 иллюстрирует ограниченное набухание с частичным растворением полимера.

**НАНОЧАСТИЦЫ** — термин, применяемый в физике твёрдого тела в качестве синонима коллоидных частиц, размеры которых соизмеримы с толщиной поверхностного слоя. Атомы и молекулы в поверх-

ностном слое находятся в ином энергетическом состоянии, чем в объёме фазы. Поэтому наночастицы имеют иные свойства, чем макроскопические образцы вещества. Для наночастиц характерен так называемый размерный эффект — зависимость физических и химических свойств от размера частиц (проявляется часто при размере частиц  $r = 2\text{--}40$  нм).

Создание материалов из частиц нанометрового размера является одной из задач нанотехнологии. Применение частиц нанометрового размера открывает новые возможности при создании высокоэффективных технологических процессов.

**НАПРЯЖЕННОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ** — силовая характеристика электрического поля, позволяющая рассчитывать силу, действующую на заряженные частицы в электрическом поле. Эта сила, как известно, вычисляется по формуле

$$F = q \cdot E,$$

где  $q$  — заряд частицы.

Напряженность поля  $E$  и его энергетическая характеристика — потенциал — связаны следующим соотношением:

$$E = -\text{grad } \varphi.$$

Если  $\varphi$  изменяется только вдоль одной координаты  $x$ , то

$$E = -\frac{d\varphi}{dx}.$$

**НЕНЬЮТОНОВСКИЕ ЖИДКОСТИ** — жидкости, течение которых в ламинарном режиме не подчиняется реологическому закону Ньютона. Напряжение сдвига и скорость деформации неньютоновской жидкости связаны более сложной, чем закон Ньютона, зависимостью. Нелинейную связь  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$  формально можно констатировать как зависимость вязкости неньютоновских жидкостей от  $\tau$  (или  $\dot{\gamma}$ ).

Основной причиной неньютоновского поведения жидкостей (коллоидных растворов) является *структурирование* — процесс образования из частиц дисперсной фазы за счет их взаимодействия друг с другом структурной сетки, обладающей определенной прочностью.

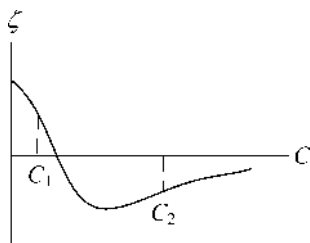
Образующиеся в дисперсных системах структуры по природе связи между частицами делятся на конденсационно-кристаллизационные и коагуляционные. Конденсационно-кристаллизационные структуры образуются при твердении вяжущих материалов. Первой стадией образования таких структур является коагуляция частиц и образование коагуляционных структур, которые в дальнейшем упрочняются за счет срастания частиц. Коагуляционные структуры образуются в

агрегативно неустойчивых системах в результате коагуляции частиц. Прочность структур этого типа сравнительно невелика, особенно в тех случаях, когда структура образуется в результате *дальней коагуляции* частиц.

**НЕПРАВИЛЬНЫЕ РЯДЫ** — явление, наблюдаемое при введении в агрегативно устойчивые коллоидные растворы электролитов, содержащих ионы, способные специфически адсорбироваться на поверхности частиц, а также многозарядные ионы, противоположно заряженные коллоидным частицам.

При повышении концентрации раствора таких электролитов при определённой концентрации  $C_1$  происходит коагуляция коллоидного раствора, но при дальнейшем повышении концентрации этого электролита коллоидный раствор переходит в устойчивое состояние, а затем вновь коагулирует при концентрации  $C_2$ .

Параллельное изучение электрокинетических явлений (например, электрофореза) показало, что при добавлении этих электролитов происходит перезарядка частиц — изменение знака электрокинетического потенциала (рис. 1). Оказалось, что первый порог коагуляции  $C_1$  близок (несколько меньше) к *изоэлектрической точке* частиц — концентрации, при которой электрокинетический потенциал равен нулю. Коагуляция при концентрации  $C_1$  называется *нейтрализационной*.



**Рис. 1**

*Зависимость ζ-потенциала от концентрации неиндифферентного электролита*

Переход коллоидного раствора в агрегативно-устойчивое состояние происходит после того, как электрокинетический потенциал другого знака достигает достаточно большой величины. Коагуляция при  $C_2 \gg C_1$  вызвана сильным сжатием ДЭС и, как следствие, уменьшением радиуса действия электростатических сил отталкивания. Коагуляция при этой концентрации называется *концентрационной*.



Следует обратить внимание на то, что коагуляция, как при концентрации  $C_1$ , так и при  $C_2$ , происходит при электрокинетическом потенциале некоторой величины, сравнительно слабо зависящей от свойств добавляемого электролита. Величина «критического»  $\zeta$ -потенциала обычно лежит в диапазоне 25–45 мВ.

**НЬЮТОНОВСКАЯ ЖИДКОСТЬ** — жидкость, течение которой подчиняется реологическому закону Ньютона:

$$\tau = \eta \cdot \gamma', \quad (1)$$

где  $\tau$  — напряжение сдвига;  $\gamma'$  — скорость сдвига;  $\eta$  — динамическая вязкость жидкости.

Реологические свойства жидкостей принято иллюстрировать с помощью реологических кривых — графиков зависимостей  $\gamma' = f(\tau)$  и  $\eta = f(\tau)$ . Реологические кривые ньютоновских жидкостей имеют вид, показанный на рисунке 1. Линейный характер зависимости  $\gamma' = f(\tau)$  и постоянство вязкости сохраняются при ламинарном режиме течения. При  $\tau = \tau_{кр}$  происходит изменение режима течения жидкости.

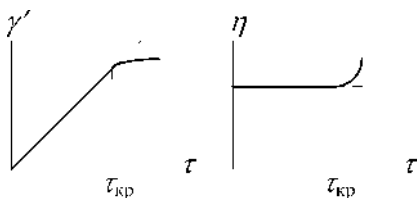


Рис. 1

*Реологические кривые ньютоновских жидкостей*

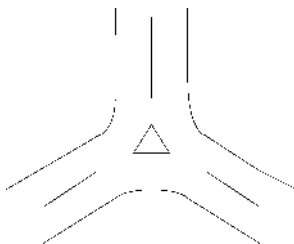
Если вязкость измерялась с помощью капиллярного вискозиметра, реологические кривые строятся в координатах  $V = f(P)$  и  $\eta = f(P)$ . Реологические кривые в этих координатах аналогичны показанным на рисунке 1; объёмная скорость  $V$  увеличивается с увеличением разности давлений между концами капилляра  $P$  по линейному закону, а вязкость не зависит от  $P$ .

**ПЕНА** — грубодисперсная, высококонцентрированная дисперсия газа в жидкости.

Строение пен существенно зависит от соотношения объёма пены и объёма жидкости, пошедшей на её образование, называемого кратностью пены:  $\beta = V_{п} / V_{ж}$ .

При  $\beta < 10$ –20 газовая фаза распределена в жидкости в виде пузырьков сферической формы, удалённых друг от друга на большие расстояния. Примерами таких систем могут служить газированные

напитки, шампанское. При  $\beta > 100$  пена напоминает пчелиные соты: пузырьки газа, имеющие форму многогранников, заполняют весь объём пены и отделены друг от друга плёнками жидкости той или иной толщины. Плёнка, между пузырьками одинакового размера, имеет плоскую форму, а разделяющая пузырьки разного размера — искривлена с выпуклостью в сторону пузырька большего размера. Искривление плёнки происходит в результате действия *капиллярного давления*, величина которого обратно пропорциональна радиусу кривизны поверхности. Структура пен большой кратности характеризуется двумя правилами. В каждом ребре многогранника сходятся три плёнки, углы между которыми равны  $120^\circ$ . В ребре многогранника три плёнки образуют канал (канал Плато) с искривлённой поверхностью, выпуклой в сторону жидкости (рис. 1). Как известно из теории капиллярности, в жидкости под вогнутой поверхностью давление меньше, чем под плоской поверхностью. Поэтому из плоской плёнки жидкость будет перетекать в канал Плато. Толщина плёнки при этом будет уменьшаться. Второе правило, определяющее структуру пен, свидетельствует о том, что в одной точке сходятся четыре канала Плато, образуя равные углы величиной  $109^\circ 28'$ .



**Рис. 1**

*Поперечное сечение канала Плато*

Для получения пен используются растворы, содержащие поверхностно-активное вещество, называемое пенообразователем. Из чистых жидкостей не удаётся получить достаточно устойчивую пену.

Пенообразующую способность растворов ПАВ оценивают различными способами. Наиболее простой — по объёму или высоте столба пены  $h$  в момент её образования. Опытным путём установлено, что пенообразующая способность пен, оцениваемая по этому показателю, зависит от длины неполярной части молекул как ионогенных, так и неионогенных ПАВ. Высота столба пены увеличивается с ростом числа атомов углерода в алифатической цепи молекул ПАВ  $n$ , достигает максимума при  $n \approx 10-14$  и затем уменьшается. Уменьше-

ние пенообразующей способности объясняется уменьшением растворимости ПАВ. Пенообразующая способность неионогенных ПАВ, например содержащих оксиэтиленовые группы, увеличивается с ростом числа этих групп, достигает определённого значения и затем остаётся практически постоянной. Оптимальное содержание оксиэтиленовых групп в молекуле ~10–12.

Пенообразующая способность растворов ПАВ зависит от концентрации раствора. Она растёт с увеличением концентрации вплоть до критической концентрации мицеллообразования (ККМ). При концентрации большей ККМ наблюдается уменьшение пенообразующей способности ПАВ.

Важным свойством пен является их устойчивость. Её оценивают по времени, в течение которого объём пены уменьшается, например, вдвое, по времени жизни отдельного пузырька или свободной плёнки. Было установлено, что устойчивость пен растворов низкомолекулярных ПАВ (например, низших спиртов) увеличивается с ростом концентрации раствора, достигает максимума и затем падает практически до нуля. Устойчивость пен, образованных пенообразователями типа мыл, увеличивается непрерывно с ростом концентрации раствора. Для мицеллярных ПАВ она максимальна при ККМ. Установлено также, что в растворах ионогенных ПАВ образуются более устойчивые пены, чем при использовании неионогенных.

Существуют три точки зрения на причины устойчивости пен. По мнению Плато, разрушение пен происходит в результате того, что под действием капиллярного и гидростатического давления пленка теряет жидкость, её толщина уменьшается до некоторой критической величины и разрушается. Поэтому для повышения устойчивости пен необходимо повысить вязкость жидкости, из которой состоит пленка. Эту задачу и решает пенообразователь. Корреляция между вязкостью и устойчивостью пен иногда существует, а иногда отсутствует.

По мнению Гиббса, устойчивость пен связана с упругостью тонких плёнок, образованных из растворов ПАВ. Модулем упругости плёнки называется следующее выражение:

$$E = 2A \frac{d\sigma}{dA},$$

где  $A$  — площадь межфазной поверхности;  $\sigma$  — поверхностное натяжение.

Предполагается, что при растяжении плёнки происходящее увеличение её площади и уменьшение толщины приводит к уменьшению концентрации ПАВ на поверхности и, следовательно, к увеличению

поверхностного натяжения. Поэтому на растянутом участке поверхности возникает сила, стремящаяся его сократить. Таким образом, для устойчивой плёнки модуль упругости должен быть положительным.

Результаты, важные для понимания причин устойчивости пен, были получены в работах Перрена. При наблюдении за отдельным пузырьком пены или свободной пенной плёнкой, образованных раствором олеата натрия, было установлено, что после образования плёнки её толщина уменьшается и изменяется её интерференционная окраска. При толщине ~100 нм она становится белой, а при дальнейшем уменьшении толщины — серой и неравномерной по толщине. В самых тонких местах пленка становится черной. Установлено, что толщина черных плёнок близка к удвоенной длине молекулы олеата натрия. В растворе ионогенного ПАВ, каким является олеат натрия, происходит адсорбция ионов этого ПАВ, поверхность плёнки заряжается и на ней формируется двойной электрический слой. Между одноимённо заряженными поверхностями плёнки действуют силы отталкивания, которые и ответственны за устойчивость плёнок пен.

Во многих технологических процессах важной задачей является разрушение пен. Эту задачу можно решать с помощью перегретого пара, ультразвука либо введением пеногасителей. Пеногасителями могут служить ПАВ, имеющие более высокую поверхностную активность, чем пенообразователи, и поэтому способны вытеснять пенообразователь из поверхностного слоя пенных плёнок. Пеногасителями являются низшие спирты, а также особенно эффективные кремнийорганические соединения.

**ПЕПТИЗАЦИЯ** — это переход частиц в коллоидный раствор из осадков, образовавшихся при коагуляции; явление обратное коагуляции.

Следует заметить, что пептизировать можно только свежесформированные осадки. В осадках, образованных в полидисперсных коллоидных растворах может происходить рекристаллизация (явление, аналогичное *изотермической перегонке*), при которой происходит сращивание частиц, затрудняющее пептизацию.

Коллоидный раствор, в котором произошла коагуляция, можно перевести в устойчивое состояние после удаления коагулирующего агента. Если коагуляция была вызвана преимущественно сильным сжатием ДЭС (*концентрационная коагуляция*), пептизацию можно осуществить промывкой осадка, формирующегося на дне сосуда при коагуляции. Пептизировать осадок, образовавшийся при *нейтрализационной коагуляции*, можно добавлением веществ, называемых пептизаторами. Пептизаторами могут служить электролиты, содержащие

потенциалоопределяющие (для данной дисперсной фазы) ионы, ПАВ и высокомолекулярные соединения. Опытным путём установлено, что доля пептизированного осадка (при постоянной концентрации электролита — пептизатора и его объёма) увеличивается с увеличением количества осадка, достигает максимума и затем уменьшается. В начале XX столетия эта закономерность, получившая название правила осадка, воспринималась как нарушение закона растворения веществ: концентрация насыщенного раствора не должна зависеть от массы растворяемого вещества. В настоящее время правило осадка объясняется изменением равновесной концентрации раствора электролита при изменении массы осадка и, как следствие, параметров ДЭС ( $\alpha$  и  $\phi_0$ ), определяющих энергию отталкивания частиц.

При добавлении небольших количеств осадка к исходному раствору пептизатора происходит адсорбция потенциалопределяющих ионов, между частицами возникают силы отталкивания, но радиус их действия небольшой из-за высокой концентрации равновесного раствора электролита — пептизатора. При дальнейшем добавлении осадка равновесная концентрация электролита уменьшается, увеличивается радиус действия электростатических сил отталкивания, но уменьшается адсорбция ионов, определяющая величину потенциала поверхности. При определённой массе осадка два противоположно влияющих на устойчивость явления обеспечат максимальную долю пептизированного осадка. Дальнейшее увеличение массы осадка будет сопровождаться сильным уменьшением адсорбции пептизатора и потенциала поверхности, а также уменьшением доли пептизируемого осадка.

**ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПАВ** — количественная характеристика способности поверхностно-активных веществ (ПАВ) понижать поверхностное натяжение.

Поверхностной активностью  $G$  называют производную поверхностного натяжения по концентрации раствора ПАВ при  $C \rightarrow 0$ :

$$G = - \left( \frac{d\sigma}{dC} \right)_{C=0}.$$

Поверхностная активность численно равна (рис. 1), как и любая производная, угловому коэффициенту касательной, проведённой в точку графика  $\sigma = f(C)$ :  $C = 0$ ,  $\sigma = \sigma_0$  ( $\sigma_0$  — поверхностное натяжение растворителя).

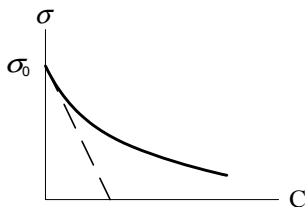


Рис. 1

*К понятию «поверхностная активность»*

**ПОВЕРХНОСТНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ** — понятие, связанное с повышенной электропроводностью раствора электролита вблизи поверхности раздела фаз по сравнению с электропроводностью в объёме раствора. Поверхностная проводимость обусловлена наличием на границе раствора электролита с другой фазой двойного электрического слоя, концентрация электролита в котором, определяющая электропроводность раствора, больше, чем в объёме раствора. Величину электропроводности раствора в капиллярах диафрагм, применяемых при изучении электроосмоса и потенциала протекания, необходимо знать при расчёте электрокинетического потенциала по скорости электроосмоса или по величине потенциала протекания. Разработаны экспериментальные методы определения поверхностной проводимости [20]. Её роль незначительна, если радиус капилляров диафрагмы основательно больше толщины двойного электрического слоя, т. е. при  $\alpha r \gg 1$ .

При изучении поверхностной проводимости было обнаружено, что в некоторых случаях электропроводность диафрагмы больше электропроводности равновесного раствора, несмотря на то, что в диафрагме часть сечения, через которое проходит ток, занята непроводящим диэлектриком. Эта закономерность была названа капиллярной сверхпроводимостью.

**ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА (ПАВ)** — вещества, адсорбирующиеся на межфазной границе и понижающие её поверхностное натяжение. Роль поверхностно-активного вещества обычно играют вещества, полярность которых меньше полярности растворителя.

Для водных растворов поверхностно-активными являются органические соединения дифильного строения, т. е. содержащие полярную группу (например,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COONa}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  и др.) и неполярный радикал R (например, алифатическая цепь).

По склонности к диссоциации ПАВ делятся на ионогенные и неионогенные. Ионогенные ПАВ диссоциируют и в растворе находятся в виде поверхностно-активного аниона (например, соли карбоновых кислот) или катиона (например, соли алкилзамещенных аммониевых оснований). Различают соответственно анионные, катионные и амфолитные (амфотерные) ПАВ.

Поверхностно-активные вещества по природе образующих ими растворов делятся на две группы. К первой группе относятся органические соединения дифильного строения с небольшим неполярным радикалом, т. е. низшие члены гомологических рядов кислот, спиртов, солей и других органических соединений. Эти вещества при растворении образуют истинные растворы. Ко второй группе ПАВ, называемых коллоидными или мицеллообразующими, относятся органические соединения, способные при растворении объединяться в ассоциаты (агрегаты), называемые мицеллами. В растворах таких ПАВ при малых концентрациях растворенное вещество находится в основном в виде отдельных молекул или небольших ассоциатов; концентрация мицелл мала и нарастает с ростом концентрации плавно. При определенной концентрации раствора, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), мицеллообразование усиливается, и при концентрации большей ККМ значительная часть растворенного ПАВ находится в виде мицелл. Сильное увеличение мицеллярной части растворённого ПАВ начинается с температуры  $t_{кр}$  (рис. 1), называемой точкой Крафта.



Рис. 1

Фазовая диаграмма системы «ПАВ — вода»

Величина ККМ зависит от длины неполярного радикала; она уменьшается с ростом числа метиленовых ( $-\text{CH}_2-$ ) групп по закону:

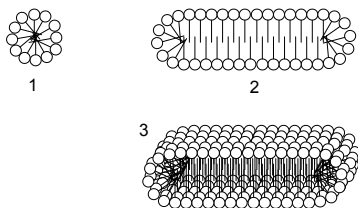
$$\lg \text{ККМ} = A - Bn, \quad (1)$$

где  $n$  — число метиленовых групп в молекуле ПАВ.

Для ионогенных ПАВ ККМ также уменьшается с ростом концентрации электролита в соответствии с уравнением

$$\lg \text{ККМ} = A_1 - B_1 \cdot \lg C. \quad (2)$$

Мицеллы могут иметь различную форму (рис. 2). Первоначально образуются сферические мицеллы. Их радиус близок к длине предельно вытянутой молекулы. При более высоких концентрациях мицеллы имеют цилиндрическую или пластинчатую форму. Их размер соизмерим с размером коллоидных частиц. В мицеллах, например, додецилсульфата натрия содержится около 70 молекул этого ПАВ. В мицеллах молекулы ПАВ ориентированы определенным образом, зависящим от полярности растворителя. В водных растворах молекулы ПАВ ориентированы полярной частью к растворителю и неполярной к центру мицелл.



**Рис. 2**

*Различные формы мицелл:*

1 — сферическая, 2 — цилиндрическая, 3 — пластинчатая.

Поверхностно-активные вещества как первой, так и второй групп делятся на ионогенные и неионогенные. Размер мицелл ионогенных ПАВ уменьшается с ростом температуры, а неионогенных — растёт при увеличении температуры.

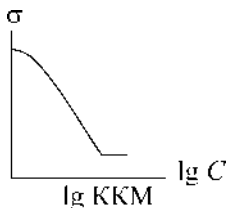
Оптическая плотность растворов коллоидных ПАВ при концентрациях  $C$  меньших ККМ практически не отличается от оптической плотности растворителя и заметно возрастает при  $C > \text{ККМ}$ . Рассеяние света характерно для гетерогенных систем.

Поэтому существовало мнение, что мицеллообразование представляет собой фазовый переход первого рода, т. е. предполагалось, что мицеллярные растворы являются двухфазными системами. В настоящее время мицеллообразование рассматривается как переход от одного однофазного состояния к другому и по своей природе ближе к фазовому переходу второго рода. Фазовый переход первого рода, как известно, сопровождается скачкообразным изменением удельного объёма, тепловым эффектом и характеризуется наличием метастабильных состояний. При фазовом переходе второго рода



удельный объём изменяется непрерывно, отсутствует тепловой эффект, скачкообразно изменяется теплоемкость системы и нет метастабильных состояний.

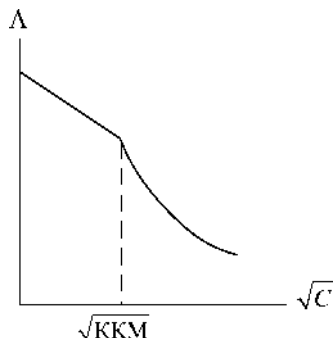
Мицеллообразование отражается на зависимости  $\sigma = f(C)$  точкой излома при  $C = \text{ККМ}$  (рис. 3). При  $C > \text{ККМ}$  поверхностное натяжение практически постоянно.



**Рис. 3**

*Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора мицеллярного ПАВ*

ККМ ионогенных ПАВ можно определить по точке излома зависимости эквивалентной электропроводности  $\Lambda$  раствора от квадратного корня из концентрации раствора (рис. 4).



**Рис. 4**

*Зависимость эквивалентной электропроводности растворов ионогенных ПАВ от квадратного корня из концентрации раствора*

Важным свойством растворов коллоидных ПАВ, связанным с их мицеллярной структурой, является *солюбилизация* — процесс растворения различных веществ (чаще всего жидкостей) в мицеллах ПАВ.

ПАВ используются практически во всех отраслях промышленности. Основным потребителем ПАВ является промышленность синтетических моющих средств. Моющее действие ПАВ основано на комплексе специфических свойств этих соединений, являющихся

следствием их дифильного строения. ПАВ понижают поверхностное натяжение раствора, что улучшает смачивание поверхности загрязнённых предметов и проникновение раствора в узкие места, капилляры и т. п. Адсорбция ПАВ на частицах загрязнений и на поверхности обрабатываемого предмета способствует отрыву частиц от предмета и их стабилизации в растворе. Образующаяся пена обеспечивает унос загрязнений из раствора (флотация). Очистка от масляных загрязнений осуществляется за счёт солюбилизации.

**ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ** — сила, действующая на единицу длины контура, ограничивающего поверхность, перпендикулярно контуру и по касательной к поверхности. Действие этой силы приводит к сокращению поверхности. При термодинамическом определении поверхностное натяжение приравнивают работе, совершаемой при изотермическом и обратимом изменении поверхности раздела на  $1 \text{ м}^2$ . Для жидкостей эти определения равноправны. Как сила поверхностное натяжение имеет размерность «Н/м». Умножая числитель и знаменатель этой дроби на метр, получаем «Дж/м<sup>2</sup>» — размерность, характерную для термодинамического определения поверхностного натяжения.

Для твёрдых тел приведённые определения поверхностного натяжения (механическое и термодинамическое) не приводят к единой величине. В твёрдом теле, как в кристаллическом, так и в аморфном, составляющие его частицы фиксированы относительно друг друга. Поэтому изменение поверхности (например, при растяжении) будет сопровождаться изменением расстояний между молекулами (или другими частицами) и поверхностного натяжения. Применяя термодинамическое определение поверхностного натяжения ( $\sigma$ ), работу, совершаемую при бесконечно малом изменении поверхности, следует записывать так:

$$d(A\sigma) = Ad\sigma + \sigma dA.$$

Пользуясь силовым определением поверхностного натяжения и обозначая его  $\gamma$ ; работу, совершаемую при изменении поверхности на бесконечно малую величину, можно записать следующим образом:  $\gamma dA$ . Приравнявая эти два выражения работы, получим связь силового и термодинамического определения поверхностного натяжения твёрдых тел:

$$\gamma = \sigma + Ad\sigma / dA. \quad (1)$$

Второе слагаемое этого выражения называется условным модулем упругости поверхностного слоя. Это понятие было использовано

академиком А. И. Русановым в методе оценки *толщины поверхностного слоя* растворов ПАВ.

Для жидкостей, состоящих из подвижных молекул,  $\sigma$  не изменяется при изменении площади. Поэтому  $\gamma = \sigma$ .

Механическое воздействие на поверхностный слой, обладающий анизотропными свойствами, характеризуют не скалярной величиной давления, а тензорной. Работа образования поверхностного слоя площадью, равной  $1 \text{ м}^2$ , определяется выражением следующего вида:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} (P_N - P_T) dz, \quad (2)$$

где  $z$  — координата, перпендикулярная поверхности раздела;  $P_N$  и  $P_T$  — нормальная и тангенциальная составляющие давления.

Поверхностное натяжение жидкостей (табл. 1) обусловлено взаимодействием молекул поверхностного слоя. Поэтому оно тем больше, чем больше межмолекулярное взаимодействие. Поверхностное натяжение чистых жидкостей зависит от их химической природы, природы граничащей фазы и температуры.

Таблица 1

Поверхностное натяжение жидкостей

№	Название жидкости	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$
1	Бензол, $\text{C}_6\text{H}_6$	20	28,88
2	Нитробензол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	20	43,90
3	Толуол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	20	28,53
4	Метанол, $\text{CH}_3\text{OH}$	20	22,60
5	Этиленгликоль, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	20	46,10
6	Глицерин, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	20	59,4
7	Вода, $\text{H}_2\text{O}$	20	72,75
8	Ртуть, $\text{Hg}$	20	475,0
9	Железо, $\text{Fe}$	1550	1395
10	Гелий, $\text{He}$	-270	0,24

Взаимодействие дипольных молекул полярных жидкостей осуществляется за счёт всех трёх составляющих вандерваальсовых сил, а неполярных — только за счёт дисперсионных сил. Поэтому поверхностное натяжение полярных жидкостей, как правило, больше чем неполярных. В гомологических рядах различных органических соединений поверхностное натяжение каждого последующего члена ряда больше, чем у предыдущего (за исключением нескольких первых членов гомологических рядов). Эта закономерность объясняется

увеличением в гомологических рядах поляризуемости молекул и, как следствие, увеличением индукционной и дисперсионной составляющих межмолекулярных сил. Поверхностное натяжение увеличивается с увеличением числа полярных группировок в молекуле.

Вода имеет аномально большое поверхностное натяжение, не пропорциональное ее сравнительно небольшому дипольному моменту и небольшой поляризуемости. Эта аномалия воды обусловлена большим влиянием специфического вида межмолекулярных сил, называемых *водородной связью*. Водородная связь образуется между атомом водорода одной молекулы и сильно электроотрицательными атомами (такими как F, O, N, Cl, S и др.) другой молекулы. Энергия водородной связи между молекулами воды близка к энергии всех трёх составляющих вандерваальсовых сил, вместе взятых.

Самое низкое поверхностное натяжение имеют сжиженные инертные газы, а самое высокое — металлы с высокой температурой плавления. У всех чистых жидкостей поверхностное натяжение уменьшается с увеличением температуры. Зависимость  $\sigma = f(T)$  у многих из них носит линейный характер.

Влияние температуры на поверхностное натяжение чистых жидкостей можно определить на основе теории Гиббса, используя адсорбционное уравнение:

$$S^S dT + A d\sigma + \sum N_i^S d\mu_i = 0. \quad (3)$$

Для однокомпонентной системы уравнение (3) можно записать в следующем виде:

$$S_1 dT + d\sigma + n^S d\mu = 0, \quad (4)$$

где  $S_1$  и  $n^S$  — энтропия и поверхностный избыток компонента в поверхностном слое площадью, равной единице.

Если разделяющую поверхность поместить в положение, при котором  $n^S = 0$ , уравнение (4) примет следующий вид:

$$S_1 dT + d\sigma = 0. \quad (5)$$

При температуре  $T < T_{кр}$  можно считать, что энтропия жидкости не зависит от температуры. Поэтому, интегрируя уравнение (5), получим следующий результат:

$$\sigma = -S_1 T + B.$$

Постоянную интегрирования  $B$  можно найти из следующего условия: при критической температуре  $T = T_{кр}$  поверхностное натяжение  $\sigma = 0$ . Поэтому  $B = S_1 T_{кр}$ , а

$$\sigma = S_1 (T_{кр} - T). \quad (6)$$

Как следует из полученного выражения, поверхностное натяжение чистых жидкостей уменьшается с ростом температуры по линейному закону в полном согласии с опытными данными. Нарушение этой зависимости по понятным причинам происходит при  $T \rightarrow T_{кр}$ .

Поверхностное натяжение играет важную роль в исследованиях поверхностных явлений, прежде всего в связи с тем, что оно поддается экспериментальному определению. Среди методов определения поверхностного натяжения наиболее простым по аппаратурному оформлению является сталагмометрический метод. Прибор для определения  $\sigma$ , называемый сталагмометром, представляет собой стеклянную трубку с двумя расширениями шаровой формы, заканчивающуюся капилляром (рис. 1).



**Рис. 1**

*Схема сталагмометра*

Нижнее расширение сталагмометра ограничено двумя метками. Сталагмометр заполняется исследуемой жидкостью и закрепляется в вертикальном положении. Под действием силы тяжести на торце капилляра формируется капля жидкости. Она отрывается, когда её вес становится равным силам поверхностного натяжения, противодействующим росту поверхности капли. В первом приближении можно считать, что коэффициент пропорциональности между весом капли и поверхностным натяжением жидкости является константой, характерной применяемому капилляру, и не зависит от природы жидкости. Величину этой константы можно рассчитать, определив вес капли стандартной жидкости с известным поверхностным натяжением  $\sigma_{ст}$ .

На практике обычно определяется количество капель  $n_{ст}$  стандартной жидкости и  $n$ -изучаемой, формирующихся из объема сталагмометра, отмеченного метками. По результатам этих опытов поверхностное натяжение жидкости рассчитывается по следующей формуле:

$$\sigma = \sigma_{\text{ст}} \frac{n_{\text{ст}} \rho}{n \rho_{\text{ст}}}, \quad (7)$$

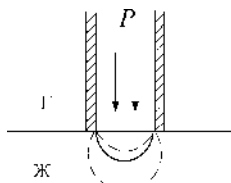
где  $\rho$  и  $\rho_{\text{ст}}$  — плотности раствора и стандартной жидкости соответственно.

При определении поверхностного натяжения сильно разбавленных растворов можно считать, что плотность растворителя  $\rho_{\text{ст}}$  равна плотности растворов  $\rho$ . Поэтому

$$\sigma = \sigma_{\text{ст}} \frac{n_{\text{ст}}}{n}. \quad (8)$$

Сталагмометрический метод в отношении точности уступает другим методам определения поверхностного натяжения. Весьма распространены более точные методы, основанные на измерении *капиллярного давления*: метод максимального давления в газовом пузырьке и метод капиллярного поднятия.

Определение поверхностного натяжения методом максимального давления в газовом пузырьке основано на манометрическом измерении максимального давления в пузырьке газа, выдуваемого из капилляра в жидкость (рис. 2). Метод относится к числу наиболее надёжных.



**Рис. 2**

*Формирование пузырька газа при повышении давления в капилляре*

При повышении давления воздуха в капилляре радиус кривизны образующейся вогнутой поверхности «жидкость — газ» уменьшается и увеличивается капиллярное давление; при этом внешнее давление уравновешивается капиллярным давлением.

По достижении давления  $P_{\text{max}}$ , при котором радиус кривизны поверхности равен радиусу капилляра, дальнейшее повышение давления сопровождается увеличением радиуса кривизны и, следовательно, уменьшением капиллярного давления. При  $P > P_{\text{max}}$  внешнее давление в капилляре становится больше капиллярного давления и пузырёк газа отрывается от конца капилляра. Определив  $P_{\text{max}}$  и зная радиус капилляра, можно по формуле Лапласа рассчитать поверхностное натяжение. На практике коэффициент пропорциональности

между  $P$  и  $\sigma$ , зависящий от радиуса капилляра, определяют экспериментально по эталонной жидкости с известным поверхностным натяжением.

В методе капиллярного поднятия поверхностное натяжение рассчитывается по разности уровней жидкости в тонком капилляре и в широком сосуде. В капилляре, частично погруженном в широкий сосуд с жидкостью, происходит либо поднятие жидкости выше её уровня в широком сосуде, либо опускание. Движение жидкости в капилляре происходит вследствие того, что при контакте жидкости со стенками капилляра её поверхность искривляется и, следовательно, возникает *капиллярное давление*. Жидкость будет подниматься в том случае, если при контакте со стенками капилляра образуется вогнутая поверхность, и опускаться — если образуется выпуклая поверхность. Подъём (или опускание) жидкости происходит на высоту  $h$ , при которой гидростатическое давление уравнивает капиллярное давление. Таким образом, в состоянии равновесия

$$\frac{2\sigma}{r} = h(\rho_1 - \rho_2)g, \quad (9)$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотность жидкости и газовой фазы.

Как следует из формулы (9), для вычисления поверхностного натяжения необходимо измерить высоту поднятия жидкости и радиус капилляра. Формула (9) справедлива при идеальном смачивании стенок капилляра жидкостью (радиус кривизны мениска жидкости равен радиусу капилляра). В противном случае левую часть равенства необходимо умножить на косинус *краевого угла*  $\theta$ .

Достаточно точным методом измерения поверхностного натяжения является метод отрыва кольца. Этот метод основан на измерении силы  $F$ , необходимой для отрыва проволочного кольца от поверхности жидкости. Металл, из которого изготавливается кольцо, должен идеально смачиваться изучаемой жидкостью ( $\cos \theta \rightarrow 1$ ). При отрыве такого кольца вместе с ним поднимается столбик жидкости в виде полого цилиндра до тех пор, пока сила поверхностного натяжения больше силы тяжести этого столбика. В тот момент, когда внешнее усилие становится равным силам поверхностного натяжения, столбик жидкости разрушается и кольцо отрывается от поверхности жидкости.

Сила  $F$  с силой поверхностного натяжения и радиусом кольца  $R$  (при условии, что столбик жидкости имеет форму правильного полого цилиндра, а радиус проволоки  $r \ll R$ ) связана следующим образом:

$$F = 4\pi R\sigma. \quad (10)$$

Как правило, столбик жидкости имеет более сложную геометрическую форму. Поэтому в формулу (10) следует ввести поправочный коэффициент  $\kappa$ , а поверхностное натяжение рассчитывать по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{F\kappa}{4\pi R}. \quad (11)$$

Существуют таблицы для определения коэффициента  $\kappa$ .

При определении поверхностного натяжения методом отрыва кольца коэффициент, связывающий  $F$  и  $\sigma$ , обычно определяют по результатам измерения силы  $F_0$  стандартной жидкости с известным поверхностным натяжением. Поверхностное натяжение исследуемой жидкости рассчитывают по следующей формуле:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{F}{F_0}.$$

Разновидностью метода отрыва кольца является метод вытягивания пластины (метод Вильгельми). Этим методом поверхностное натяжение рассчитывается по силе, вытягивающей пластину при её касании поверхности жидкости.

**ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ** — область, расположенная между фазами гетерогенной системы, в которой свойства вещества отличаются от свойств вещества в объёмах фаз.

Особенности строения и некоторых свойств поверхностного слоя легче всего понять на примере простейшей гетерогенной системы, состоящей из неполярной жидкости и её насыщенного пара. Энергия взаимодействия молекул неполярных жидкостей зависит только от расстояния между ними и не зависит от их взаимной ориентации. Поверхностный слой такой системы представляет собой неоднородный слой вещества, в котором происходит изменение плотности от величины, характерной для жидкого состояния вещества, до величины, характерной для газов. Поэтому в направлении, перпендикулярном поверхности, средние расстояния между молекулами увеличиваются по мере приближения к паровой фазе и, следовательно, равнодействующая молекулярных сил  $F$ , действующих на молекулы поверхностного слоя, не равна нулю и направлена в сторону жидкой фазы. Под действием этой силы  $F$  часть молекул переходит в нижележащие слои. Поэтому расстояния между молекулами в тангенциальном направлении становятся больше расстояний в перпендикулярном к поверхности направлении. Эта особенность структуры по-



верхностного слоя является причиной того, что поверхностный слой *анизотропен*, т. е. обладает различными свойствами в разных направлениях. В поверхностном слое не соблюдается закон Паскаля, в соответствии с которым в изотропных жидкостях давление передаётся одинаково во всех направлениях. Механическое воздействие на поверхностный слой, обладающий анизотропными свойствами, характеризуют не скалярной величиной давления, а тензорной. В плоском поверхностном слое различают нормальную  $P_N$  и тангенциальную  $P_T$  составляющие давления.

Взаимодействие молекул полярных жидкостей зависит не только от расстояния, но и от их взаимной ориентации. Анизотропия поверхностного слоя полярных жидкостей обусловлена также определённой ориентацией диполей.

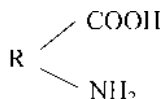
Доля поверхностного слоя в общем объёме вещества тем больше, чем меньше размер частиц дисперсной фазы. В этом отношении показателен результат расчёта количества молекул, содержащихся в частице заданного размера, и доли «поверхностных» молекул. Такой расчёт легко провести, предполагая, что плотность вещества в частице малого размера такая же, как и в частице макроскопических размеров. Расчёты показывают, что в капле воды размером 1 нм содержится 140 молекул. Из них 108 молекул, т. е. почти 80%, расположены на поверхности частицы. Поэтому вещество в высокодисперсном (коллоидном) состоянии (размер частиц  $r < 10^{-7}$  м) обладает иными свойствами, чем макроскопические образцы этого вещества. Применение в технике отмеченных особенностей вещества в высокодисперсном состоянии составляет одно из направлений нанотехнологии.

**ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ** — высокомолекулярные соединения (ВМС), содержащие кислотные и (или) основные ионогенные группы, диссоциирующие в растворе на ионы. По природе ионогенной группы их можно разделить на три разновидности:

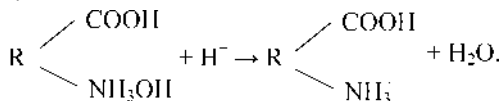
1. Полиэлектролиты, содержащие кислотную группу, например  $-\text{COO}^-$  или  $-\text{OSO}_3^-$ .

2. Полиэлектролиты, содержащие основную группу, например  $\text{NH}_3^+$ .

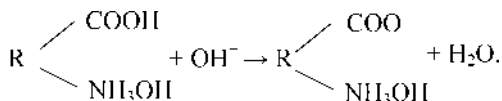
3. Полиэлектролиты, содержащие как кислотную, так и основную группы. Примером таких амфотерных полиэлектролитов могут служить белки, содержащие группы  $-\text{COO}^-$  и  $-\text{NH}_3^+$ . Молекулу белка можно представить следующей формулой:



В водном растворе в кислой среде происходит диссоциация основных групп:



В результате диссоциации отдельные участки макромолекулы заряжаются положительно. В щелочной среде диссоциируют кислотные группы:



В щелочной среде в результате диссоциации отдельные участки макромолекулы заряжаются отрицательно. При определённом значении pH, называемым изоэлектрической точкой, степень диссоциации кислотных и основных групп будет одинаковой. За счёт электростатического притяжения разноимённо заряженных участков гибкая макромолекула будет сворачиваться в плотный клубок. При pH, отличных от изоэлектрической точки, за счёт электростатического отталкивания одинаково заряженных участков размеры макромолекулярного клубка будут больше, чем в изоэлектрическом состоянии. Поэтому изменение pH раствора будет приводить к изменению тех свойств растворов полиэлектролитов, которые зависят от размера растворённых частиц. К их числу следует отнести степень набухания полимера, вязкость, электропроводность. В изоэлектрической точке белка отмеченные свойства будут иметь минимальную величину.

Полиэлектролиты нашли применение в качестве ионитов — материалов, способных обменивать содержащиеся в них ионы на ионы того же знака, находящиеся в растворе. Иониты, способные обмениваться с раствором катионами, называются катионитами. Аниониты способны обмениваться анионами.

**ПОРОГ КОАГУЛЯЦИИ** — минимальная концентрация электролита  $C_{кр}$ , при которой начинается коагуляция.

Коагуляция коллоидных растворов при добавлении различных электролитов была обнаружена задолго до создания теории ДЛФО. Были определены пороги коагуляции зелей, частицы которых имели как положительный знак (например, золи оксидов алюминия и железа), так и отрицательный (например, золи золота,  $\text{AgI}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ). О знаке

заряда частиц судили по результатам изучения электрокинетических явлений. Было установлено, что величина порога коагуляции сильно зависит от зарядового числа того иона добавляемого электролита, который заряжен противоположно поверхности частиц (правило Шульце — Гарди). Для однозарядных противоионов ( $z = 1$ ) пороги коагуляции колеблются в диапазоне 25–150 ммоль/л, для двухзарядных ионов — 0,5–2 ммоль/л, а для трёхзарядных — в диапазоне 0,01–0,1 ммоль/л.

В теории ДЛФО предполагается, что при  $C_{кр}$  потенциальная кривая имеет вид, показанный на рисунке 1; потенциальная кривая касается оси абсцисс в точке, в которой выполняются следующие равенства:

$$U = U_m + U_e = 0 \text{ и } dU / dh = 0.$$



**Рис. 1**

*Потенциальная кривая взаимодействия частиц при  $C = C_{кр}$*

Решением этой системы уравнений с двумя неизвестными рассчитывается параметр Дебая, входящий в  $U_e$ , а по нему и  $C_{кр}$ . В теории ДЛФО показано, что для сильно заряженных частиц порог *концентрационной коагуляции* сильно зависит от зарядового числа противоиона ( $z$ ):

$$C_{кр} \sim \frac{\gamma^4}{A^2 z^6},$$

где  $\gamma = \frac{e^{ze\phi_1/2kT} - 1}{e^{ze\phi_1/2kT} + 1}$ .

Если принять  $C_{кр} = 1$  для  $z = 1$ , то в соответствии с теорией для противоиона с  $z = 2$   $C_{кр} = 1 / 2^6 = 1/64 = 0,016$ , а при  $z = 3$   $C_{кр} = 1 / 3^6 = 1 / 729 = 0,0014$ . Этот результат теории согласуется с многочисленными экспериментальными данными. В качестве примера в таблице 1 приведены средние значения порогов коагуляции (в ммоль/л) зольей с отрицательно заряженными частицами [15]. Как видно из таблицы 1, соотношение между порогами коагуляции одно- и двухзарядными ионами всех трёх зольей весьма близко к теоретическому. При дейст-

вии электролитов с трёхзарядным ионом — коагулятором к теоретическому соотношению близок порог коагуляции только золей  $\text{As}_2\text{S}_3$ , а для золей золота и иодида серебра это соотношение заметно отличается от теоретического. Отмеченное расхождение экспериментальных и теоретических данных, свидетельствующее о повышенной чувствительности этих золей к многозарядным ионам, можно объяснить специфической адсорбцией этих ионов под действием *сил изображения*, которые для золей золота несомненно являются силами притяжения. Поэтому порог коагуляции золя золота при добавлении трёхзарядного катиона следует сравнивать с порогом *нейтрализационной коагуляции*.

Таблица 1

**Средние значения порогов коагуляции ( $C_{\text{кр}}$ , ммоль/л) золей с отрицательно заряженными частицами**

Зарядовое число, $z$	Золь $\text{As}_2\text{S}_3$		Золь Au		Золь AgI		Теория ( $z^{-6}$ )
	$C_{\text{кр}}$	Отно- шение	$C_{\text{кр}}$	Отно- шение	$C_{\text{кр}}$	Отно- шение	
1	55	1	24	1	142	1	1
2	0,69	0,013	0,38	0,016	2,43	0,016	0,016
3	0,091	0,0017	0,006	0,0003	0,068	0,0005	0,0014

Порог нейтрализационной коагуляции

$$C_{\text{кр}} \sim \frac{\varphi_1^4}{z^2 A^2} \quad (1)$$

нашел экспериментальное подтверждение в критерии Эйлера — Корфа:

$$C_{\text{кр}} \sim \frac{\zeta^4}{z^2},$$

где  $\zeta$  — электрокинетический потенциал.

Известно, что нейтрализационная коагуляция обычно происходит при концентрации электролита, близкой к *изоэлектрической точке*, и при достижении критического  $\zeta$ -потенциала, величина которого колеблется в диапазоне 25–45 мВ.

С целью проверки обоснованности высказанного предположения о том, что коагуляцию трёхзарядными ионами правильной называть нейтрализационной, были проведены следующие расчёты. По порогу концентрационной коагуляции при  $z = 1$ ,  $C_{\text{кр}} = 24$  ммоль/л и  $\gamma = 1$  рассчитана константа Гамакера. Она оказалась равной  $A = 5,7 \cdot 10^{-19}$  Дж. По этой константе и порогу предполагаемой нейтрализационной коагуляции  $C_{\text{кр}} = 6 \cdot 10^{-3}$  ммоль/л при  $z = 3$  рассчитан по-

тенциал  $\varphi_1$ . Величина этого потенциала по порядку величины оказалась довольно близкой к критическому электрокинетическому потенциалу:  $\varphi_1 = 21,8$  мВ.

Можно предполагать, что и для золей AgI силы изображения имеют тот же знак, что и для золя золота. Дело в том, что одна из модификаций AgI в физике твёрдого тела относится к типичным представителям суперионных проводников, обладающих ионной проводимостью, по порядку величины близкой к проводимости концентрированных растворов электролитов [17].

Прекрасной иллюстрацией влияния специфической адсорбции противоионов может служить величина порога коагуляции золя AgI при действии раствора  $\text{AgNO}_3$  —  $C_{\text{кр}} = 0,01$  ммоль/л! Изоэлектрическая точка, найденная по скорости электрофореза,  $C_i = 0,016$  ммоль/л.

Константа Гамакера частиц AgI рассчитанная по порогу концентрации коагуляции  $C_{\text{кр}} = 142$  ммоль/м<sup>3</sup> при  $z = 1$ , оказалась равной  $A = 2,4 \cdot 10^{-19}$  Дж. Далее по порогу предполагаемой нейтрализационной коагуляции при  $z = 3$   $C_{\text{кр}} = 6,8 \cdot 10^{-2}$  ммоль/л и рассчитанной константе Гамакера вычислен потенциал плоскости максимального приближения. И для этого золя он оказался довольно близок к критическому  $\zeta$ -потенциалу:  $\varphi_1 = 25,6$  мВ.

Таким образом, проведённые расчёты дают основание предполагать, что при коагуляции золей Au и AgI сыграли свою роль два фактора: и уменьшение потенциала, вызванное специфической (силы изображения) адсорбцией трёхзарядного иона, и сжатие ДЭС (по «закону  $z^2$ »).

**ПОТЕНЦИАЛ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ** — работа, совершаемая при переносе единичного положительного заряда из бесконечности в данную точку электрического поля. Потенциал является скалярной величиной и характеризует энергию взаимодействия заряженной частицы (например, иона) с источником электрического поля. Потенциальная энергия иона  $U$  и потенциал внешнего электрического поля  $\varphi$  связаны следующим образом:

$$U = q \cdot \varphi,$$

где  $q$  — заряд частицы (иона).

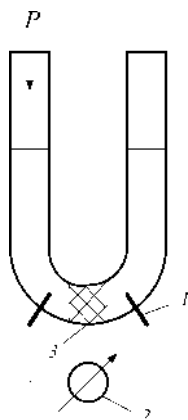
**ПОТЕНЦИАЛ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА** — потенциал межфазовой поверхности, соответствующий максимуму на *электрокапиллярной кривой* — графика зависимости поверхностного натяжения ртути на границе раздела с раствором электролита от потенциала ртутного электрода. Потенциал ртутного электрода измеряется относительно электрода сравнения. Поэтому максимуму электрокапиллярной кри-

вой соответствует потенциал конечной величины. Его и называют потенциалом нулевого заряда.

**ПОТЕНЦИАЛ ПРОТЕКАНИЯ** — разность потенциалов между концами диафрагмы, возникающая при движении через неё раствора электролита (дисперсионной среды). Движение среды в этом электрокинетическом явлении поддерживается перепадом давления между концами диафрагмы.

Причина возникновения разности потенциалов в том, что движущаяся по капиллярам диафрагмы жидкость увлекает в движение противоионы ДЭС, которые выносятся из капилляров и накапливаются около поверхности диафрагмы. У другого конца диафрагмы формируется заряд противоположного знака вследствие того, что для поддержания электронейтральности в капилляры перемещаются противоионы и раствор, прилегающий к этому торцу диафрагмы, обедняется этими ионами. В стационарном состоянии поток ионов, вызванный перепадом давления между концами диафрагмы, равен встречному потоку ионов под действием возникшей разности потенциалов.

Схема установки для изучения потенциала протекания показана на рисунке 1.



**Рис. 1**

*Схема установки для изучения потенциал протекания:*

*1 — измерительные электроды; 2 — вольтметр; 3 — диафрагма.*

В соответствии с теорией потенциал протекания:

$$E = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta P}{\eta \lambda}, \quad (1)$$

где  $\zeta$  — электрокинетический потенциал;  $P$  — перепад давления между концами диафрагмы.

Потенциал протекания — явление, обратное электроосмосу, используется в научных исследованиях для определения знака заряда частиц и электрокинетического потенциала. На его основе работают применяемые в технике электрические манометры.

**ПОТЕНЦИАЛ СЕДИМЕНТАЦИИ** — явление, обратное электрофорезу, — возникновение электрического поля в дисперсных системах при седиментации частиц дисперсной фазы. Это явление наблюдается в дисперсных системах, частицы которых заряжены — на их поверхности имеется двойной электрический слой.

При седиментации частиц нарушается распределение зарядов в двойном электрическом слое, характерное для его равновесного строения. Центр заряда потенциалопределяющих ионов смещается относительно центра заряда противоионов. Частицы приобретают свойства диполей, которые и создают в объёме системы электрическое поле.

Потенциал седиментации — явление, обратное электрофорезу. Показано, что напряженность поля, возникающего при движении заряженных частиц, определяется следующим выражением:

$$\psi = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta \lambda} \cdot \Phi(\rho - \rho_0)g,$$

где  $\Phi$  — объёмная доля дисперсной фазы;  $\rho$  и  $\rho_0$  — плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно.

**ПРАВИЛО АНТОНОВА** — закономерность, позволяющая рассчитывать межфазное натяжение  $\sigma_{ж1/ж2}$  на границе раздела двух ограниченно смешиваемых жидкостей по поверхностным натяжениям этих взаимно насыщенных жидкостей на границе с газом:  $\sigma_{ж1/ж2} = \sigma_{ж1} - \sigma_{ж2}$ .

**ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА** — основной закон равновесия гетерогенных систем.

Любая изолированная система, в том числе и гетерогенная, содержащая  $k$  компонентов, будет находиться в состоянии термодинамического равновесия, если выполняются следующие условия:

- 1) температура в фазах одинакова, что обеспечивает термическое равновесие;
- 2) механическое равновесие системы обеспечивается равенством давлений в фазах;
- 3) при равенстве химических потенциалов компонентов в каждой фазе обеспечено химическое равновесие.

Систему можно вывести из состояния равновесия, изменяя любой термодинамический параметр системы (температуру, давление или концентрацию компонентов). Термодинамические параметры, изменение которых не приводит к изменению числа фаз, называются степенями свободы системы. Уравнение, отражающее правило фаз Гиббса, выводится на основе известного из алгебры свойства системы уравнений: корни этой системы можно найти однозначно, если число уравнений равно числу неизвестных. Разность между числом неизвестных и числом уравнений, характеризующих каждый вид равновесия, определяет число степеней свободы системы.

Уравнение, отражающее правило фаз Гиббса, имеет следующий вид:

$$n = k - f + 2, \quad (1)$$

где  $n$  — число степеней свободы системы;  $k$  — число компонентов;  $f$  — число фаз.

**ПРАВИЛО ФАЯНСА** — закономерность, характерная для адсорбции ионов на поверхности твердых тел; на поверхности твердых тел адсорбируются преимущественно ионы, образующие с ионами твердого тела труднорастворимые соединения или изоморфные ионам твердого тела.

**ПРАВИЛО ТРАУБЕ** — эмпирически установленная закономерность влияния размера неполярной части молекул ПАВ на их поверхностно-активные свойства.

Было обнаружено, что каждый последующий член гомологического ряда при растворении в воде сильнее понижает поверхностное натяжение, чем предыдущий (рис. 1).

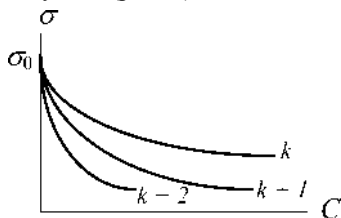


Рис. 1

*Зависимость поверхностного натяжения растворов ПАВ, принадлежащих одному гомологическому ряду*

При количественной формулировке правила Траубе пользуются понятием *поверхностная активность* вещества. Поверхностной активностью  $G$  называется производная поверхностного натяжения по концентрации раствора, вычисленная при  $C \rightarrow 0$ :



$$G = - \left( \frac{d\sigma}{dC} \right)_{C=0} . \quad (1)$$

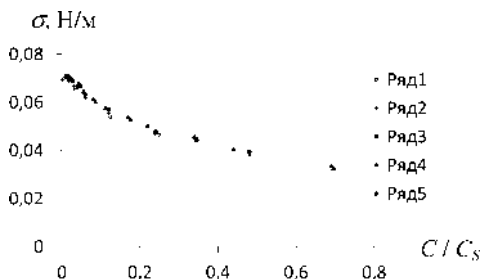
Было установлено, что поверхностная активность последующего члена гомологического ряда приблизительно в три раза больше, чем предыдущего:

$$\frac{G_{k+1}}{G_k} \approx 3,2. \quad (2)$$

Как следует из уравнения изотермы адсорбции Гиббса, во столько же раз в гомологическом ряду увеличивается и удельная адсорбция при небольшой концентрации раствора:

$$\frac{\Gamma_{k+1}}{\Gamma_k} \approx 3,2. \quad (3)$$

Увеличение адсорбции с ростом порядкового номера гомолога можно объяснить, если адсорбцию рассматривать как явление, обратное растворению. В пользу такой трактовки правила Траубе свидетельствует зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора в относительных единицах —  $C/C_s$  ( $C_s$  — концентрация насыщенного раствора). В качестве примера на рисунке 2 приведены изотермы поверхностного натяжения водных растворов алифатических спиртов в указанных координатах при  $t = 25^\circ\text{C}$  [18]. Как видно из рисунка 2, изотермы поверхностного натяжения  $\sigma = f(C/C_s)$  практически сливаются в единую кривую. Таким образом, при концентрациях, равноудалённых от концентрации насыщенного раствора, поверхностное натяжение растворов практически не зависит от порядкового номера гомолога.



**Рис. 2**

*Зависимость поверхностного натяжения водных растворов бутанового (1), амилowego (2), гексиowego (3), гептиowego (4) и октиowego (5) спиртов от относительной концентрации*

**РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ ( $\Pi$ )** — разность давления  $P_N$  в тонкой пленке и давления  $P_0$  в объеме жидкости, сообщающейся с пленкой:

$$\Pi = P_N - P_0.$$

Расклинивающее давление может иметь разный знак;  $\Pi > 0$  указывает на то, что между ограничивающими пленку поверхностями действуют силы отталкивания, а при  $\Pi < 0$  — притяжения. Расклинивающее давление состоит из следующих составляющих:

$$\Pi = \Pi_m + \Pi_e + \Pi_s + \Pi_{st} + \Pi_a,$$

где  $\Pi_m$  — молекулярная составляющая, учитывающая дисперсионное взаимодействие фаз, разделенных пленкой; при взаимодействии одинаковых фаз  $\Pi_m < 0$ ;  $\Pi_e$  — электростатическая составляющая, действующая между поверхностями, на которых имеется двойной электрический слой (ДЭС) для одинаковых фаз  $\Pi_e > 0$ ;  $\Pi_s$  — структурная составляющая, связанная с образованием на поверхности раздела сольватных (гидратных для водных пленок) слоев; при очень хорошем смачивании фаз дисперсионной средой (при  $\theta < 15^\circ$ )  $\Pi_s > 0$ ; заметная гидрофобизация поверхности частиц приводит к смене знака  $\Pi_s$ ;  $\Pi_{st}$  — стерическая составляющая расклинивающего давления, действующая при наличии в дисперсионной среде молекул высокомолекулярных соединений (ВМС);  $\Pi_{st}$  может иметь разный знак;  $\Pi_a$  — адсорбционная составляющая, действующая при наличии в поверхностном слое адсорбированных электронейтральных компонентов дисперсионной среды.

**РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ** — явление, аналогичное *изотермической перегонке*, происходящее в суспензиях и коллоидных растворах. В полидисперсных системах указанного типа происходит самопроизвольное уменьшение удельной поверхности за счет растворения мелкой фракции и увеличения размера частиц крупной фракции. Причина рекристаллизации в том, что растворимость твердых тел зависит от радиуса частиц (убывает с ростом последнего):

$$C_r = C_s \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right),$$

где  $C_r$  — растворимость частиц радиусом  $r$ ,  $C_s$  — растворимость частиц макроскопических размеров;  $V_m$  — молярный объем частиц.

**СЕДИМЕНТАЦИЯ** — движение частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести.

Скорость седиментации можно определить из уравнения движения частицы, вытекающего из второго закона Ньютона:

$$m \frac{du}{d\tau} = \sum F_i, \quad (1)$$

где  $u$  — скорость движения частицы массой  $m$ ;  $\sum F_i$  — сумма действующих на частицу сил, сообщающих частице ускорение  $\frac{du}{d\tau}$ .

Движение частицы вызвано действием силы тяжести за вычетом подъёмной (выталкивающей) силы по закону Архимеда:

$$F_1 = (m - m_0)g = v(\rho - \rho_0)g, \quad (2)$$

где  $m_0$  — масса жидкости, вытесненной частицей;  $v$  — объём частицы;  $\rho$  и  $\rho_0$  — плотность частиц и среды соответственно.

При движении в жидкости сферическая частица испытывает действие силы сопротивления среды, которая при ламинарном режиме течения жидкости определяется по формуле Стокса:

$$F_2 = 6\pi\eta r, \quad (3)$$

где  $\eta$  — вязкость среды;  $r$  — радиус частицы.

Подстановка выражений (2) и (3) в уравнение (1) даёт следующий результат:

$$m \frac{du}{d\tau} = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g - 6\pi\eta r. \quad (4)$$

Уравнение (4) является линейным дифференциальным уравнением, решением которого является следующая функция:

$$u = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \cdot (1 - e^{-\tau/\tau_0}), \quad (5)$$

где  $\tau_0 = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta}$ .

Расчёты показывают, что при  $(\rho - \rho_0) = 2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ,  $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$  и  $r = 10^{-6} \text{ м}$   $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-7} \text{ с}$  и, следовательно, через очень небольшой промежуток времени ( $\tau \sim 10^{-5} - 10^{-3} \text{ с}$ ) частица начинает двигаться равномерно ( $du/d\tau = 0$ ) со скоростью  $u$ , равной:

$$u = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}. \quad (6)$$

Как следует из формулы (6), частица будет оседать, если её плотность больше плотности среды, и всплывать — при ином соотношении плотностей. Расчёты по формуле (6) показывают, что скорость седиментации в воде частицы с  $r = 10^{-9} \text{ м}$  и  $\rho = 3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$   $u \approx 4 \cdot 10^{-12} \text{ м/с}$ , т. е. намного меньше среднего сдвига  $\bar{X}$  за  $\tau = 1 \text{ с}$ . По-

этому в коллоидных растворах разделение фаз происходит очень медленно. Его можно ускорить с помощью центрифуг.

Частицы грубодисперсных систем (суспензий и эмульсий) седиментируют с большой скоростью. Поэтому грубодисперсные системы седиментационно неустойчивы. Формула (6) лежит в основе одного из методов определения размеров частиц дисперсной фазы, получившего название седиментационного анализа.

**СЕДИМЕНТАЦИОННО-ДИФFUЗИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ** — состояние дисперсных систем, характеризующееся определённым, не зависящим от времени распределением частиц по высоте сосуда.

При седиментации частиц в агрегативно-устойчивой дисперсной системе происходит увеличение концентрации частиц в нижних слоях системы и уменьшение её в верхних. В таких пространственно неоднородных системах возникают диффузионные потоки, направленные в область меньшей концентрации. Диффузионный поток определяется по закону Фика:

$$j = -D \cdot \frac{dn}{dx}.$$

Поток частиц, вызванный действием сил тяжести  $j$ , определяется концентрацией частиц в данной точке системы  $n$  и скоростью их движения (седиментации)  $u$ :  $j_c = u \cdot n$ .

Через некоторый промежуток времени после начала седиментации эти два потока становятся равными:

$$un = -D \cdot \frac{dn}{dx}. \quad (1)$$

Состояние системы, при котором выполняется условие (1), называется седиментационно-диффузионным равновесием.

Разделением переменных в (1) и интегрированием получено следующее выражение:

$$\ln n = -\frac{u}{D} \cdot x + B. \quad (2)$$

Постоянную интегрирования  $B$  можно найти из граничного условия, задающего величину концентрации системы в точке с координатой  $x = 0$ :  $n = n_0$ . Окончательный результат, позволяющий определить распределение частиц по высоте сосуда (формула Лапласа — Перрена, гипсометрический закон Лапласа), имеет следующий вид:

$$n = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{u}{D} \cdot x\right). \quad (3)$$

Отношение  $D/u = x_0$ , имеющее размерность длины, называется эффективной толщиной диффузионного слоя (гипсометрической высотой). Величина  $x_0$  характеризует расстояние, на котором концентрация изменяется в  $e = 2,718$  раз по сравнению с  $n_0$ .

Расчеты показывают, что при седиментации в воде частиц с  $r = 10^{-9}$  м и плотностью  $\rho = 3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> при  $T = 293$  К  $x_0 = 50$  м. При такой величине  $x_0$  можно считать, что седиментация в сосуде лабораторных габаритов практически не нарушает равномерное распределение по высоте частиц нанометрового размера. Для частиц радиусом  $r = 10^{-6}$  м  $x_0 = 50 \cdot 10^{-9}$  м и, следовательно, седиментация приводит к разделению фаз.

Следует заметить, что седиментационно-диффузионное равновесие может устанавливаться только в агрегативно-устойчивых системах.

Время, необходимое для установления седиментационно-диффузионного равновесия, как утверждается в [10], представляет собой время, в течение которого частицы проходят путь, равный гипсометрической высоте. С такой оценкой можно согласиться, однако желательно было бы иметь теоретическое подтверждение, основанное на законе нестационарной диффузии в силовом однородном поле любой природы (в гравитационном, электрическом):

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + u \cdot \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (4)$$

Уравнение (4) при краевых условиях, характеризующих процесс концентрирования суспензии у непроницаемой поверхности, решено в [9] при изучении *электрофоретического осаждения* в однородном электрическом поле. Получен следующий результат: при  $x \rightarrow 0$

$$\frac{n}{n_0} = \left( 1 + \frac{u^2 t}{D} - \frac{ux}{D} \right) \exp \left( -\frac{ux}{D} \right). \quad (5)$$

Предполагая, что  $u$  — скорость седиментации, а не скорость электрофореза, выводы, вытекающие из выражения (5), можно перенести на процесс седиментации.

В состоянии седиментационно-диффузионного равновесия концентрация изменяется по закону (3), а  $ux/D = 1$ . Поэтому время установления равновесия определяется из условия

$$\frac{u^2 t}{D} = 1. \quad (6)$$

Из выражения (6) следует, что время установления равновесия действительно представляет собой время, в течение которого частица под действием силы тяжести проходит путь, равный гипсометрической высоте [10]:

$$t = \frac{D}{u^2} = \frac{x_0}{u}. \quad (7)$$

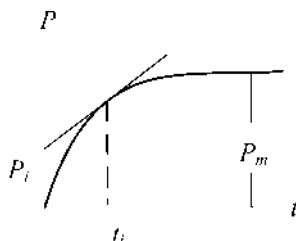
Следует обратить внимание на то, что это время обратно пропорционально пятой степени размера частиц.

В классических опытах Перрена проверка гипсометрического закона Лапласа проводилась на водных дисперсиях гуммигута с радиусом частиц  $2,12 \cdot 10^{-7}$  м и  $5,2 \cdot 10^{-7}$  м. Расчёты по формуле (7) дают следующие результаты: при  $r = 2 \cdot 10^{-7}$  м время установления седиментационно-диффузионного равновесия равно 36 с, а при  $r = 5 \cdot 10^{-7}$  м — 0,37 с. Таким образом, в суспензиях гуммигута, использованных Перреном, время установления равновесия было не более минуты.

**СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ** — метод, позволяющий определять распределение частиц дисперсной фазы по их размерам в полидисперсных системах. Он основан на изучении кинетики седиментации частиц.

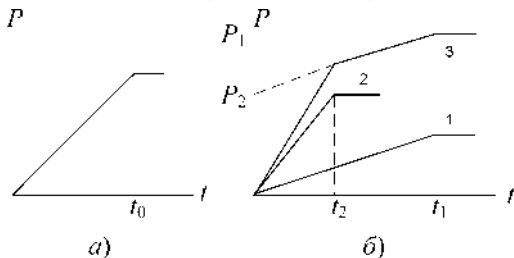
Сведения о содержании частиц разного размера представляют в виде интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по эквивалентным радиусам. Ордината каждой точки интегральной кривой  $Q = f_i(r)$  даёт сведения о суммарном содержании частиц  $Q_i$  (в кг) в порошкообразном материале. Радиус самых крупных частиц в этой массе  $Q_i$  определяется абсциссой выбранной точки. Дифференциальная кривая  $q \equiv \frac{dQ}{dr} = f(r)$  позволяет оценить содержание различных фракций в общей массе порошкообразного материала.

Фракционный состав порошкообразного материала определяется на основании седиментационной кривой — кривой зависимости массы частиц, оседающих на чашку весов, от времени оседания  $t$  (рис. 1). Данные, необходимые для построения интегральной кривой распределения, получают методом касательных. Этот метод основан на следующих соображениях. Вполне очевидно, что седиментационная кривая монодисперсной системы (рис. 2а) представляет собой прямую линию, идущую из начала координат, до полного оседания частиц при  $t = t_0$ .



**Рис. 1**

*Седиментационная кривая полидисперсной системы*



**Рис. 2**

*Седиментационные кривые монодисперсной (а) и бидисперсной (б) систем*

На рисунке 2б приведена седиментационная кривая 3 бидисперсной системы, состоящей из двух фракций, каждая из которых оседает отдельно от другой фракции по линейному закону (прямые линии 1 и 2). Точка перелома ломаной линии 3  $t_2$  соответствует моменту полного оседания более крупной фракции. Зная глубину погружения чашки весов  $h$ , т. е. максимальный путь, проходимый крупными частицами, можно определить скорость седиментации и по формуле Стокса рассчитать радиус крупных частиц:

$$r = (9\eta\nu / (2(\rho - \rho_0)g))^{1/2} = (9\eta h / (2(\rho - \rho_0)gt_2))^{1/2}. \quad (1)$$

Их содержание в системе, в чем несложно убедиться, определяется точкой пересечения продолжения второго линейного участка ломаной линии с осью ординат  $P_2$ . Содержание и размер частиц второй фракции определяются отрезком  $P_1 - P_2$  и временем  $t_1$ , соответствующем полному оседанию бидисперсной системы.

Рассмотренные закономерности седиментации бидисперсной системы положены в основу метода касательных. Предполагается, что седиментационная кривая изучаемой полидисперсной системы представляет собой ломаную линию, состоящую из бесконечно большого числа линейных участков, а касательная является продол-

жением одного из линейных участков. Поэтому точка касания характеризует время полного оседания частиц, размер которых определяется так же, как и при седиментации бидисперсной системы по скорости седиментации и формуле (1).

Данные для построения кривых распределения частиц по радиусам методом касательных определяются следующим образом. В различных точках седиментационной кривой проводятся касательные (рис. 1). Ордината интегральной функции распределения частиц в относительных единицах определяется по следующей очевидной формуле:

$$Q_i = \frac{P_\infty - P_i}{P_\infty} = 1 - \frac{P_i}{P_\infty}. \quad (2)$$

Радиус частиц, соответствующий данному  $Q_i$ , определяется по  $t_i$  и формуле (1).

Дифференциальная функция распределения  $q \equiv \frac{dQ}{dr} = f(r)$  строится на основании интегральной, используя конечные приращения  $Q_i$  и  $r$ .

В тех случаях, когда задано уравнение седиментационной кривой, функции распределения частиц по размерам можно получить аналитически. При этом используется уравнение прямой (касательной в точке  $t_i$  рис. 1):

$$P = P_i + \frac{dP}{dt} t_i. \quad (3)$$

Среди ряда предложенных уравнений  $P = f(t)$  следует выделить простую эмпирическую формулу Н. Н. Цюрупы:

$$P = P_\infty \frac{\alpha t}{1 + \alpha t}, \quad (4)$$

где  $P_\infty$  и  $\alpha$  — константы.

Используя уравнения (1)–(4), получены следующие выражения интегральной (5) и дифференциальной (5a) функций распределения частиц по эквивалентным радиусам:

$$Q = 1 - \left( 1 + \frac{r^2}{\alpha k} \right)^{-2}, \quad (5)$$

$$q = \frac{4}{\alpha k} \cdot \frac{r}{\left( 1 + \frac{r^2}{\alpha k} \right)^3}, \quad (5a)$$



где  $k = \frac{9\eta h}{2(\rho - \rho_0)g}$ ,  $t = \frac{k}{r^2}$ .

График функции (5а) представляет собой кривую с максимумом при  $r = r_m = \sqrt{\frac{\alpha k}{5}}$ .

Расчёты по формуле (5) показывают, что для систем, подчиняющихся уравнению (4), диапазон размеров частиц практически равен  $(0,1-5,0) r_m$ .

Реализацию метода, основанного на уравнении (4), начинают с проверки применимости этого уравнения к седиментационной кривой изучаемой системы. Линейной формой уравнения (4), как несложно убедиться, является выражение следующего вида:

$$\frac{t}{P} = \frac{1}{\alpha P_\infty} + \frac{t}{P_\infty}. \quad (6)$$

Таким образом, в случае применимости уравнения (4) график зависимости  $\frac{t}{P} = f(t)$  должен представлять собой прямую линию. По угловому и начальному коэффициентам этой прямой рассчитывается коэффициент  $\alpha$ , необходимый для вычисления  $r_m$  интегральной и дифференциальной функций распределения частиц по размерам.

Рассмотренный метод дисперсионного анализа применим к системам, радиус частиц которых не меньше  $10^{-6}$  м. Для ускорения седиментации частиц меньшего размера используется центробежное поле.

Как известно, линейная скорость  $u$  движения точки на расстоянии  $R$  от оси вращения определяется следующим соотношением:  $u = \omega R$ , а ускорение  $a = \omega^2 R$ , где  $\omega = 2\pi n$  — угловая скорость;  $n$  — число оборотов.

Центростремительная сила  $F$ , действующая на тело с массой  $m$  на расстоянии  $R$  от оси вращения, определяется известным способом:

$$F = m \cdot a = m \cdot \omega^2 \cdot R. \quad (7)$$

Уравнение движения частицы в центробежном поле имеет следующий вид:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0) \omega^2 R = 6\pi\eta r \frac{dR}{d\tau}. \quad (8)$$

Решением этого дифференциального уравнения является выражение следующего вида:

$$\ln \frac{R_2}{R_1} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega^2\tau}{9\eta}, \quad (9)$$

где  $R_1$  и  $R_2$  — начальная и конечная координаты частицы через интервал времени, равный  $\tau$ .

Левую часть уравнения (9) можно упростить на основании следующих очевидных соотношений:

$$\ln \frac{R_2}{R_1} = \ln\left(1 + \frac{R_2 - R_1}{R_1}\right) \approx \frac{R_2 - R_1}{R_1}.$$

С учётом этого преобразования уравнение (9) можно записать следующим образом:

$$R_2 - R_1 = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega^2 R_1}{9\eta} \cdot \tau. \quad (10)$$

Полученная формула (10) аналогична формуле (11), по которой рассчитывается скорость седиментации частиц в поле силы тяжести:

$$u = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}. \quad (11)$$

В самом деле,  $\omega R$  — аналог  $g$ , а разность координат  $R_2 - R_1$  равна пути, который частица проходит за время  $\tau$ .

**СИЛИКАГЕЛЬ** — высокопористый адсорбент с гидрофильной поверхностью, получаемый высушиванием геля поликремниевой кислоты. Пористая структура силикагеля сформирована сросшимися между собой сферическими частицами оксида кремния с радиусом  $\sim 10$  нм.

Силикагель применяется для поглощения паров воды и органических веществ. Используется для очистки масел, жиров, бензина, керосина, как носитель катализаторов.

**СИНЕРГИЗМ И АНТАГОНИЗМ** — явления, наблюдаемые при коагуляции коллоидных растворов смесями электролитов.

При коагуляции смесью, например, двух электролитов можно наблюдать аддитивное действие каждого электролита. Аддитивное действие характерно для электролитов, противоионы которых имеют одинаковое зарядовое число. При сильном отличии в коагулирующем действии противоионов, например при разном зарядовом числе, наблюдается антагонистическое действие — ослабляется коагулирующее действие каждого противоиона, и их требуется добавлять в большем количестве, чем при аддитивном действии. При синергизме электролитов наблюдается усиление коагулирующего действия про-

тивоионов, и их требуется добавлять в меньшем количестве, чем при аддитивном действии.

Антагонизм можно объяснить, предполагая, что хотя бы в одном из электролитов содержатся ионы, одноимённо заряженные с частицей и способные адсорбироваться специфически. В результате такой адсорбции увеличивается заряд частиц, система становится более устойчивой и поэтому для коагуляции требуется больше электролита, чем при отсутствии специфической адсорбции ионов.

Синергизм можно объяснить специфической адсорбцией противоионов, в результате которой уменьшается не только толщина ДЭС, но и потенциал поверхности.

**СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ** — растворение веществ в мицеллах растворов *мицеллярных* поверхностно-активных веществ (ПАВ). Примером солюбилизации может служить процесс смешения неполярных жидкостей (например, бензола, гексана и др.) с водными растворами ПАВ при концентрации большей *критической концентрации мицеллообразования* (ККМ). В чистой воде такие неполярные жидкости, как известно, практически не растворяются. Октан, например, с чистой водой образует истинный раствор с концентрацией 0,0015%. При растворении в 10%-ном растворе олеата натрия растворимость октана повышается до 2%.

Количество солюбилизируемой жидкости зависит от природы солюбилизата (так называют солюбилизируемую жидкость) и увеличивается с ростом концентрации ПАВ и размера его неполярного радикала.

Солюбилизация — самопроизвольный и обратимый процесс; каждой концентрации ПАВ и температуре соответствует вполне определенное насыщение раствора солюбилизатором.

Солюбилизация находит применение в различных процессах, связанных с применением ПАВ, например при получении фармацевтических препаратов, пищевых продуктов, в эмульсионной полимеризации и др. Солюбилизация является важным фактором моющего действия ПАВ.

**СТРУКТУРНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ.** После создания теории ДЛФО в СССР и за рубежом были поставлены уникальные опыты, в которых на модельных системах измерялись силы, действующие между частицами. Эти опыты подтвердили основные результаты теории дисперсионного взаимодействия частиц в вакууме, созданной Е. М. Лифшицем. Позднее были проведены опыты по изучению взаимодействия частиц в жидкой дисперсионной среде, которые подтвердили результаты теории элек-

тростатической составляющей расклинивающего давления. Теория ДЛФО проверялась экспериментально, в том числе и прямым измерением сил, действующих между частицами в водных растворах электролитов. Проверка показала, что при сильном взаимодействии частиц со средой (в гидрофильных системах при краевом угле  $\theta < 15^\circ$ ) наблюдалось расхождение между теоретическими и экспериментальными данными. Характер этого расхождения позволял предполагать действие на малых расстояниях неучтённых теорией сил отталкивания. Они получили название структурных сил. Структурная составляющая расклинивающего давления в системах с гидрофобной поверхностью частиц является силой притяжения (дополнительной к молекулярному притяжению).

При сильном взаимодействии фаз вода вблизи частицы имеет по сравнению с водой в объёме жидкой фазы иные структуру и свойства. Так, экспериментально было установлено, что вязкость воды, измеренная с помощью капиллярного вискозиметра с очень тонким капилляром, почти в полтора раза больше её объёмного значения. Вязкость неполярных жидкостей (бензола, четырёххлористого углерода), измеренная с помощью того же вискозиметра, не отличалась от справочного значения. Аномальные свойства воды были обнаружены также при измерении диэлектрической проницаемости в капиллярах силикагеля. Силикагель или диоксид кремния относится к гидрофильным адсорбентам. Оказалось, что статическая диэлектрическая проницаемость воды в капиллярах силикагеля радиусом 4 нм равна  $\epsilon = 40$ , радиусом 1,3 нм —  $\epsilon = 2$ . Справочная величина статической диэлектрической проницаемости воды  $\epsilon = 80$ .

Аномальные свойства воды на поверхности кварца наблюдаются при температуре меньше  $\sim 70^\circ\text{C}$ .

Поверхностный слой жидкости с аномальными свойствами может препятствовать слипанию частиц. Проводятся работы по созданию теории этого вида взаимодействия частиц.

Зависимость структурной составляющей расклинивающего давления от толщины водной прослойки, полученная сопоставлением экспериментальных и теоретических данных, имеет следующий вид:

$$P_s = K_s \exp\left(-\frac{h}{l}\right), \quad (1)$$

где  $K_s$  — константа, характеризующая величину силы при  $h \rightarrow 0$ ;  $l$  — эффективный радиус действия структурных сил.

Для системы «слода — водный раствор NaCl» ( $C = 5 \cdot 10^{-4}$  кмоль/м<sup>3</sup>)  $K_s = 1,4 \cdot 10^7$  Н/м<sup>2</sup>, а  $l = 0,9$  нм. Для гидрофобизо-

ванной слюды эти константы имеют следующие величины:  $K_S = -2 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$ ,  $l = 1 \text{ нм}$ .

Расчёты энергии взаимодействия частиц свидетельствуют о том, что структурная составляющая расклинивающего давления вносит существенный вклад особенно на малых расстояниях между частицами. Она заметна на фоне молекулярных и электростатических сил на расстояниях 6–7 нм. Учёт структурных сил приводит к существенно-му увеличению потенциального барьера.

**СУСПЕНЗИОННЫЙ (ЗОЛЬ-КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ) ЭФФЕКТ** — отличие измеренного потенциометрически рК дисперсной системы от рК равновесного с ней раствора. Первоначально суспензионный эффект был обнаружен при измерении рН суспензии ( $\text{pH}_c$ ) и рН равновесного раствора ( $\text{pH}_p$ ). Было установлено, что  $\Delta \text{pH} = \text{pH}_c - \text{pH}_p$  может быть разного знака, совпадающего со знаком заряда поверхности частиц, потенциалопределяющими ионами которых являются ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ . Позднее аналогичный эффект был обнаружен при потенциометрических измерениях концентрации различных потенциалопределяющих ионов в золях и суспензиях (например, рJ в золях  $\text{AgI}$  с отрицательно заряженными частицами).

В опытах по изучению суспензионного эффекта равновесный раствор получался или отстаиванием суспензии, или центрифугированием золя. При реализации этих методов происходит сближение частиц и перекрытие двойных электрических слоёв. В *теории ДЛФО* при изучении электростатического отталкивания рассмотрены два возможных режима изменений исходных равновесных ДЭС при их перекрытии: постоянство потенциала поверхности и постоянство поверхностного заряда. При постоянстве потенциала поверхности сближение частиц должно сопровождаться уменьшением заряда частиц, т. е. десорбцией части ионов ДЭС (включая и потенциалопределяющие ионы). При постоянстве заряда частиц их сближение приводит к резкому росту потенциала.

Таким образом, если потенциалопределяющими ионами являются ионы водорода, сближение частиц при постоянстве потенциала приводит к увеличению концентрации ионов водорода в равновесном растворе. Поэтому суспензионный эффект  $\Delta \text{pH} > 0$ . При сближении отрицательно заряженных частиц в равновесный раствор переходят гидроксид-ионы. Поэтому и в этом случае знак заряда частиц и знак суспензионного эффекта совпадают.

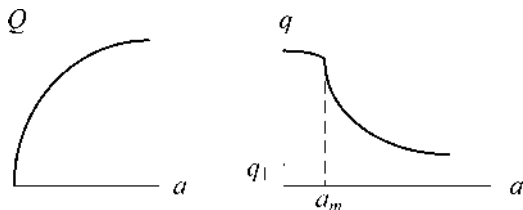
**ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ** — тепло, выделяющееся при адсорбции. Различают интегральную и дифференциальную теплоты адсорбции.

Интегральная теплота  $Q$  — общее количество тепла, выделяющееся при адсорбции, отнесенное к единице массы адсорбента. Дифференциальной теплотой адсорбции  $q$  называют производную интегральной теплоты по количеству адсорбированного вещества  $a$  (удельной адсорбции):

$$q = \frac{dQ}{da}. \quad (1)$$

По теплотам адсорбции можно судить о природе адсорбционных сил. При хемосорбции дифференциальная теплота адсорбции  $q \cong 100\text{--}400$  кДж/моль, а при физической адсорбции она на порядок меньше.

При мономолекулярной адсорбции на адсорбенте с однородной поверхностью график зависимости  $Q=f(a)$  должен иметь линейный характер (прямая, идущая из начала координат), а дифференциальная теплота адсорбции  $q \neq f(a)$ . Отклонение от этих зависимостей свидетельствует о неоднородности поверхности адсорбента или о полимолекулярном характере адсорбции или о том и другом одновременно. Зависимости  $Q=f(a)$  и  $q=f(a)$ , получаемые экспериментально, обычно имеют вид, показанный на рисунке 1.



**Рис. 1**

*Графики зависимости интегральной и дифференциальной теплот:*

$q_1$  — теплота конденсации,  $a_m$  — адсорбционная ёмкость насыщенного монослоя.

Теплоты адсорбции можно определить прямым калориметрическим методом либо рассчитать по двум изотермам адсорбции, полученным при двух не сильно отличающихся температурах методом В. А. Киселёва. Было показано, что дифференциальная теплота адсорбции определяется выражением, аналогичным уравнению Клапейрона — Клаузиуса для теплоты конденсации:

$$q = RT^2 \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right). \quad (2)$$

Выражение (2) можно записать в следующем виде:

$$q \frac{dT}{RT^2} = d \ln p. \quad (3)$$

При интегрировании (3)  $q$  можно вынести за знак интеграла ( $q$  слабо зависит от температуры).

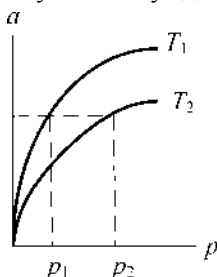
Поэтому

$$q \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{RT^2} = \int_{p_1}^{p_2} d \ln p. \quad (4)$$

Интегрируя правую и левую части выражения (4), получаем

$$q = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Таким образом, имея две изотермы адсорбции при  $T_1$  и  $T_2$  (рис. 2), можно определить  $p_1$  и  $p_2$ , отвечающие условию  $a = \text{const}$ , и рассчитать дифференциальную теплоту адсорбции  $q$  по формуле (4).



**Рис. 2**

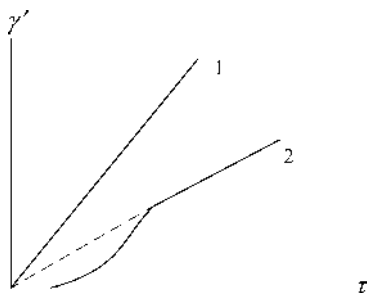
*Изотермы адсорбции при двух температурах*

**ТИКСОТРОПИЯ** — реологическая особенность поведения структурированных дисперсных систем, заключающаяся в способности системы восстанавливать структуру после её механического разрушения. Тиксотропными свойствами обладают системы, структурная сетка которых образована в результате дальней коагуляции (во вторичном минимуме). Вторичный минимум обычно значительно меньше ближнего. Поэтому такая структура сравнительно легко разрушается. После снятия нагрузки структура с определённой скоростью восстанавливается.

Время перехода *золя* в *гель* или время структурирования может колебаться от нескольких минут до нескольких часов. Оно зависит от тех же факторов, что и скорость коагуляции: уменьшается с ростом концентрации электролита и дисперсной фазы, зарядового числа

иона, вызывающего коагуляцию. Тиксотропия проявляется только в тех случаях, когда частицы могут совершать заметное броуновское движение, т. е. при сравнительно небольшой концентрации дисперсной фазы. Эти свойства исчезают при концентрациях больших той, при которой расстояния между частицами соизмеримы с координатой вторичного минимума.

В тиксотропных системах наблюдается самопроизвольное уплотнение структурного каркаса, сопровождающееся выделением чистой дисперсионной среды. Это явление называется синерезисом. Реологические кривые тиксотропных систем имеют вид, показанный на рисунке 1. При малых напряжениях скорость деформации нарастает очень медленно. Такое поведение материала называют ползучестью. На участке ползучести скорость разрушения структуры меньше скорости её восстановления. Поэтому на этом участке происходит течение материала с высокой, практически постоянной вязкостью. При повышении напряжения сдвига скорость разрушения структуры становится соизмеримой со скоростью восстановления. При достаточно большом напряжении начинает доминировать процесс разрушения. Разрушение структуры сопровождается уменьшением вязкости и резким увеличением скорости сдвига. После полного разрушения структурной сетки вязкость перестаёт зависеть от напряжения; она близка к вязкости по Эйнштейну. На этом участке реологической кривой скорость сдвига нарастает с ростом напряжения сдвига по линейному закону.



**Рис. 1**

*Реологические кривые ньютоновской (1) и тиксотропной (2) жидкостей*

**УДЕЛЬНАЯ АДсорбция** — количественная мера адсорбции.

Физическое содержание этого понятия зависит от агрегатного состояния фаз гетерогенной системы, на межфазной границе которой происходит адсорбция, и природы адсорбируемого компонента системы.



В теории Гиббса удельной адсорбцией  $\Gamma$  называется отношение поверхностного избытка  $N^S$  к площади поверхности раздела фаз:

$$\Gamma = \frac{N^S}{A}. \quad (1)$$

Теория Гиббса наиболее продуктивно используется при изучении адсорбции компонентов растворов на границе раздела «раствор — газ».

Удельная адсорбция  $a$ , используемая при изучении газовой адсорбции на поверхности твердых тел, представляет собой отношение количества адсорбированного газа, находящегося в поверхностном слое при данных условиях, к массе адсорбента  $m$ :

$$a = \frac{n}{m}.$$

При исследовании адсорбции из растворов на поверхности твердых тел используется избыточная удельная адсорбция  $\Gamma$ , которая рассчитывается на основании опытных данных по формуле

$$\Gamma = \frac{(C - C_0)V}{m} \quad \text{или} \quad \Gamma = \frac{(C - C_0)V}{S},$$

где  $C$  и  $C_0$  — концентрация раствора до и после адсорбции соответственно;  $V$  — объем раствора;  $m$  — масса адсорбента;  $S$  — поверхность адсорбента.

Удельная адсорбция, рассчитанная по второй формуле, совпадает с адсорбцией по Гиббсу, вычисленной относительно эквимолекулярной разделяющей поверхности. Эквимолекулярной называется разделяющая поверхность, для которой избытки растворителя и растворённого вещества одинаковы по величине, но обратны по знаку.

**УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ** — отношение площади межфазной поверхности к массе (реже — к объему) дисперсной фазы. Удельная поверхность обратно пропорциональна размеру частиц и поэтому характеризует степень измельчения дисперсной фазы.

Для монодисперсной системы (системы с одинаковым размером частиц) с частицами сферической формы удельную поверхность можно вычислить по формуле

$$S_{\text{уд}} = \frac{3}{r\rho},$$

где  $r$  — радиус частиц;  $\rho$  — плотность дисперсной фазы.

Для пористых адсорбентов удельная поверхность характеризует площадь поверхности пор, в которых происходит адсорбция. Удель-

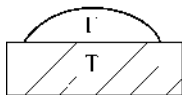
ная поверхность промышленных адсорбентов имеет величину нескольких сотен  $\text{м}^2/\text{г}$ .

**ФЛОТАЦИЯ** — метод обогащения полезных ископаемых, основанный на различной смачиваемости водой ценного компонента и пустой породы.

Наиболее распространенной разновидностью флотации является пенная флотация. При ее реализации через водную суспензию измельченной руды пропускают воздух. Всплывающие пузырьки воздуха захватывают частицы с гидрофобной поверхностью (ими чаще всего являются частицы ценной породы) и выносят их на поверхность суспензии.

В самом деле, для отрыва пузырька воздуха в жидкости от поверхности твердого тела требуется совершить работу, равную

$$W_A = \sigma_{\text{ЖГ}} + \sigma_{\text{ГЖ}} - \sigma_{\text{ГГ}}. \quad (1)$$



**Рис. 1**

*К обоснованию формулы (1)*

Используя формулу Юнга, получим

$$W_A = \sigma_{\text{ЖГ}}(1 - \cos \theta). \quad (2)$$

Из формулы (2) следует, что к пузырьку воздуха в воде действительно прилипают частицы с гидрофобной поверхностью (для идеально гидрофобной поверхности  $\theta = 180^\circ$  и  $W_A = 2\sigma_{\text{ЖГ}}$ ) и не прилипают частицы гидрофильные (для них  $\theta \rightarrow 0^\circ$  и  $W_A \rightarrow 0$ ).

Смачиваемость твердых тел регулируют добавлением к смачивающей жидкости ПАВ. Молекулы ПАВ при адсорбции на различных границах раздела ориентируются своей полярной частью к полярной фазе, а неполярной — к неполярной. При такой ориентации происходит изменение полярности границы раздела фаз и изменяется смачиваемость поверхности. Обычно используют ПАВ, полярная группа которых образует с ионами металлов флотируемого минерала труднорастворимое соединение. При такой ориентации молекул ПАВ поверхность частиц становится гидрофобной. Кроме этих ПАВ, в суспензию обогащаемого минерала вводятся ПАВ, обеспечивающие достаточно продолжительную жизнь пены, образующейся при всплывании газовых пузырьков.

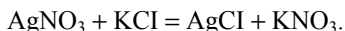
Образующаяся пена, обогащенная ценным компонентом руды, механически снимается с поверхности суспензии и направляется на дальнейшую переработку (отстаивание, фильтрацию и сушку).

Частицы, смачиваемые водой (обычно частицы пустой породы), к пузырькам воздуха не прилипают. Они остаются в суспензии и оседают на дно флотационной машины.

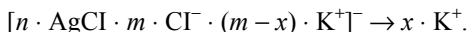
**ФЛУКТУАЦИЯ** — случайное отклонение некоторой величины от её среднего значения. Примером этого явления может служить отклонение концентрации частиц в микрообъёмах системы, наблюдавшееся при изучении броуновского движения.

**ФОРМУЛА МИЦЕЛЛЫ** — формула, отражающая состав двойного электрического слоя на поверхности частиц дисперсной фазы.

В качестве примера рассмотрим формулу мицеллы для коллоидного раствора  $\text{AgCl}$ , полученного по реакции обмена следующего вида:

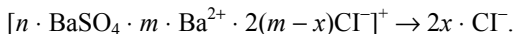


Если при проведении этой реакции использован небольшой избыток  $\text{KCl}$ , в дисперсионной среде будут находиться частицы  $\text{AgCl}$  и ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$ . В соответствии с *правилом Фаянса* на поверхности частиц  $\text{AgCl}$  будут адсорбироваться ионы  $\text{Cl}^-$ . Наружная обкладка ДЭС будет состоять из противоионов  $\text{K}^+$ . Формула мицеллы для рассмотренной системы будет иметь следующий вид:



При записи формулы мицеллы наружная обкладка ДЭС делится на плотную часть, содержащую  $(m - x)$  ионов  $\text{K}^+$ , и диффузную, состоящую из недостающих до электронейтральности мицеллы  $x$  ионов  $\text{K}^+$ .

Если потенциалопределяющие ионы и противоионы имеют различное зарядовое число, необходимо в формулу мицеллы ввести коэффициенты, обеспечивающие электронейтральность мицеллы. Например:



**ФРАКТАЛЬНАЯ РАЗМЕРНОСТЬ АГРЕГАТОВ** — показатель степени  $\Phi$ , входящий в формулу, связывающую число частиц в агрегате  $n$ , состоящем из частиц радиуса  $r$ , и линейный размер агрегата  $L$ :

$$n = \left( \frac{L}{r} \right)^{\Phi}.$$

Для линейных агрегатов (в виде цепочек) при касании частиц  $\Phi = 1$ , для плоскостных агрегатов (частицы ориентированы в 2 измерениях пространства)  $\Phi = 2$ , а для трёхмерных агрегатов  $\Phi = 3$ . Обычно для реальных систем величина  $\Phi$  имеет дробное значение. Применение метода фрактальной размерности открывает широкие возможности для изучения разнообразных процессов, протекающих в дисперсных системах.

**ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ КРИВАЯ** — зависимость объема адсорбированного пара от *адсорбционного потенциала* в теории полимолекулярной адсорбции Поляни.

**ЦЕОЛИТЫ** — синтетические алюмосиликаты, кристаллическая структура которых представляет собой трёхмерный каркас, пронизанный полостями и каналами (окнами) размером 0,4–0,75 нм. Цеолиты являются молекулярными ситами, т. е. микропористыми телами, способными избирательно поглощать вещества, размеры молекул которых меньше размеров микропор.

Цеолиты применяются для осушки, разделения смеси газов и выделения растворенных веществ из растворов.

**ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ** — мембранный метод удаления из коллоидных растворов различных примесей (чаще всего электролитов). Для ускорения этого процесса используется внешнее электрическое поле. Электродиализ наиболее эффективен в конце *диализа*, когда удалена основная масса электролита и дисперсионная среда имеет небольшую электропроводность.

В такой системе можно применять электрическое поле достаточно высокой напряжённости.

**ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНАЯ КРИВАЯ** — график зависимости поверхностного натяжения межфазной поверхности  $\sigma$  от потенциала поверхности  $\varphi_0$ . Основные экспериментальные результаты были получены при изучении электрокапиллярных кривых границы раздела ртути и водных растворов различных электролитов. Ртутный электрод является идеально поляризуемым; его поверхность можно зарядить от источника постоянного напряжения и создать контролируемую разность потенциалов до 2 В, не рискуя вызвать протекание электрохимической реакции. Жидкообразное состояние ртути при комнатной температуре позволяет с высокой точностью измерять поверхностное натяжение границы раздела ртути с раствором электролита.

Для заряженной поверхности адсорбционное уравнение Гиббса следует дополнить слагаемым, учитывающим электростатическую составляющую:

$$d\sigma + \sum \Gamma d\mu + q_0 d\varphi_0 = 0. \quad (1)$$

При постоянной концентрации электролита  $\mu = \text{const}$ . Поэтому из уравнения (1) следует уравнение Липпмана:

$$\frac{d\sigma}{d\varphi_0} = -q_0. \quad (2)$$

Как видно из уравнения (2), производная поверхностного натяжения по потенциалу, независимо от знака заряда поверхности  $q_0$ , отрицательна. Поэтому при заряджении поверхности и образовании на ней ДЭС поверхностное натяжение межфазной границы должно уменьшаться.

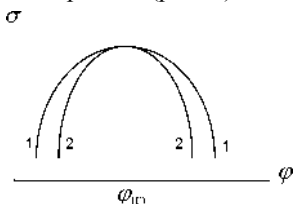
Уравнение электрокапиллярной кривой для *индифферентных* электролитов, полученное в теории ДЭС для слабо заряженной поверхности, имеет следующий вид:

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{1}{2} \varepsilon \varepsilon_0 \kappa \varphi_0^2 / (1 + \kappa x_1) = \sigma_0 - \frac{1}{2} q_0 \varphi_0, \quad (3)$$

где  $\sigma_0$  — поверхностное натяжение при  $\varphi_0 = 0$ ;  $\kappa$  — параметр Дэбая.

Для ртути индифферентными являются NaF, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, NaOH, KF и др.

Как следует из уравнения (3), при любом знаке  $\varphi_0$  поверхностное натяжение должно уменьшаться с ростом потенциала и тем сильнее, чем больше величина параметра Дебая  $\kappa$  ( $\kappa x_1 \ll 1$ ), т. е. чем больше концентрация электролита (рис. 1).



**Рис. 1**

*Электрокапиллярные кривые для растворов индифферентного электролита двух концентраций:*

$C_1$  (кривая 1) и  $C_2$  (кривая 2);  $C_1 < C_2$ .

В растворах неиндифферентных электролитов происходит специфическая адсорбция ионов, что на электрокапиллярных кривых от-

ражается смещением максимума кривой как по оси ординат, так и по оси абсцисс. При специфической адсорбции катиона максимум электрокапиллярной кривой смещается в анодную область; специфическая адсорбция аниона вызывает смещение максимума в катодную область.

Одно из назначений электрокапиллярных кривых — проверка теории ДЭС. В виду того, что ДЭС подобен конденсатору, его электрическим параметром может служить электрическая ёмкость.

Различают интегральную и дифференциальную ёмкости. Дифференциальной ёмкостью ДЭС называют следующую величину:

$$C_d = - \frac{dq_0}{d\phi_0} = \frac{d^2\sigma}{d\phi_0^2}. \quad (4)$$

Для небольших потенциалов дифференциальная и интегральная ёмкости одинаковы. Ёмкость ДЭС, определяемая экспериментально, представляет собой суммарную ёмкость двух последовательно соединённых конденсаторов — ёмкость плотной части ДЭС (нередко именуемой ёмкостью молекулярного конденсатора)  $C_1$  и ёмкость диффузной части  $C_2$ . При последовательном соединении конденсаторов общая ёмкость, как известно, определяется по следующей формуле:

$$C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}. \quad (5)$$

Как следует из теории ДЭС, при небольшом потенциале поверхности:

$$C_2 = \varepsilon \varepsilon_0 \cdot \kappa. \quad (6)$$

При проверке теории ДЭС ёмкость молекулярного конденсатора  $C_1$  вычислялась по экспериментально найденной общей ёмкости  $C$  и  $C_2$ , рассчитанной по теории ДЭС при концентрации раствора NaF, равной 0,001 моль/л. При такой небольшой концентрации индифферентного электролита применимость теории ДЭС наиболее вероятна. Затем, предполагая, что  $C_1 = \text{const}$ , по  $C_1$  и  $C$  рассчитывалась ёмкость диффузной части ДЭС при разных концентрациях раствора. Полученная таким путём ёмкость  $C_2$  сопоставлялась с ёмкостью, рассчитанной по теории ДЭС.

Некоторые результаты изложенной методики проверки теории ДЭС приведены в таблице 1. Как видно из таблицы 1, теоретические и экспериментальные величины ёмкости диффузной части ДЭС существенно отличаются и тем сильнее, чем больше концентрация раствора электролита (столбец 1).

По мнению ряда учёных, одной из причин расхождения экспериментальных и теоретических данных могло быть предположение о том, что концентрация ионов в ДЭС определяется сугубо электрическим полем заряженной поверхности, и не принимались во внимание *силы изображения*. Учёт этих сил в теории ДЭС [13] приводит к уравнению Пуассона — Больцмана, решение которого возможно только численным методом. Результаты проверки теории ДЭС, в которой учтены силы изображения для однозарядных ионов симметричных электролитов (в табл. 1 столбец 2), свидетельствуют о том, что учёт этих сил существенно улучшает сходимость теоретических и экспериментальных данных. Роль этих сил увеличивается с ростом зарядового числа ионов и уменьшается с ростом потенциала поверхности и с уменьшением концентрации электролита.

Таблица 1

Результаты проверки теории ДЭС

Концентрация раствора NaF, моль/л	$C_2^{\text{эксп}} / C_2^{\text{теор}}$	
	1	2
0,01	0,906	0,923
0,10	0,689	0,794
0,66	0,467	0,705
0,916	0,470	0,794

В заключение отметим, что существующая теория ДЭС, использованная в теории электростатической составляющей расклинивающего давления, а также при интерпретации электрокинетических явлений, применима при малых концентрациях ( $C_0 < 10^{-2}$  кмоль/м<sup>3</sup>) симметричных электролитов и при потенциалах поверхности средней величины (75–100 мВ).

**ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ** — явления, наблюдаемые при действии на дисперсные системы внешнего электрического поля (прямые явления) или при относительном движении фаз, вызванном механическим воздействием на одну из них (обратные явления).

Электрокинетические явления, наблюдаемые при действии на дисперсные системы внешнего электрического поля, были открыты профессором Московского университета Рейсом в 1808 г. К ним относятся *электрофорез* и *электроосмос*. Электрофорезом называется движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля, а электроосмо-

сом — движение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы.

Во второй половине XIX в. были обнаружены явления, названные обратными прямым — электрофорезу и электроосмосу. Было установлено (Квинке), что при фильтрации раствора электролита через пористую диафрагму возникает разность потенциалов. Это явление, обратное электроосмосу, было названо *потенциалом протекания*. Электрокинетическое явление, обратное электрофорезу, было открыто Дорном. Оказалось, что при седиментации частиц в жидкости возникает электрическое поле. Это явление было названо *потенциалом седиментации*.

Электрокинетические явления характерны для дисперсных систем, на межфазной границе которых имеется двойной электрический слой.

**ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ (ζ-ПОТЕНЦИАЛ)** — значение потенциала двойного электрического слоя (ДЭС) на расстоянии от поверхности раздела фаз, на котором проходит граница относительного смещения фаз (плоскость скольжения) в электрокинетических явлениях. Электрокинетический потенциал определяет скорость прямых электрокинетических явлений и характеристики электрического поля, возникающего в обратных электрокинетических явлениях.

Электрокинетический потенциал зависит от концентрации электролита в дисперсионной среде дисперсных систем. Как следует из теории ДЭС, для слабо заряженной поверхности частиц ζ-потенциал связан с концентрацией электролита следующим образом:

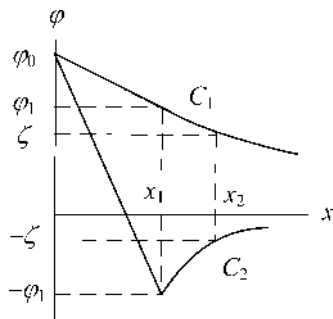
$$\zeta = \varphi_1 \cdot \exp[-\alpha \cdot (x_2 - x_1)], \quad (1)$$

где  $\varphi_1$  — потенциал плоскости максимального приближения;  $x_1$  и  $x_2$  — координаты плоскости максимального приближения и плоскости скольжения соответственно;  $\alpha = [2(zF)^2 C_0 / (\epsilon \epsilon_0 \cdot RT)]^{1/2}$  — параметр Дебая.

Как следует из формулы (1), электрокинетический потенциал уменьшается с ростом концентрации раствора индифферентного электролита  $C_0$  и тем сильнее, чем больше зарядовое число  $z$  противоиона. При очень высокой концентрации электролита все противоионы из диффузного слоя переходят в плоскость максимального приближения. Двойной электрический слой при этом подобен плоскому конденсатору. При действии неиндифферентных электролитов в результате специфической адсорбции ионов в плотную часть ДЭС могут переходить противоионы в количестве, большем того, которое



требуется для нейтрализации поверхностного заряда. При этом происходит изменение знака электрокинетического потенциала. На рисунке 1 приведены зависимости  $\varphi = f(x)$  при двух концентрациях электролита  $C_1 < C_i$  и  $C_2 > C_i$  ( $C_i$  — изоэлектрическая точка), иллюстрирующие изменение знака электрокинетического потенциала — перезарядку «поверхности»;  $x_1$  и  $x_2$  — координаты плоскости максимального приближения и плоскости скольжения соответственно.



**Рис. 1**

*Перезарядка «поверхности»*

**ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИЯ** — коагуляция, происходящая в дисперсных системах при действии внешнего электрического поля.

Опытным путём было установлено, что при действии электрического поля на коллоидные растворы частицы дисперсной фазы объединяются в цепочечные агрегаты, ориентированные вдоль силовых линий электрического поля. Причиной коагуляции частиц является их поляризация, в результате которой частицы приобретают свойства электрических диполей. К энергии молекулярного притяжения добавляется энергия дипольного взаимодействия.

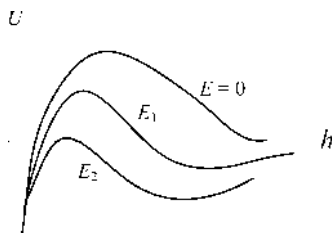
Энергию притяжения наведённых электрическим полем диполей можно рассчитать по следующей приближённой формуле:

$$U_d = -\frac{2d^2}{(2r+h)^3}, \quad (1)$$

где  $d = f(E)$  — наведённый дипольный момент частиц;  $E$  — напряжённость внешнего электрического поля.

При небольшой напряжённости электрического поля  $E_1$  на потенциальной кривой появляется дальний минимум, но сохраняется достаточно высокий ( $\sim 15 kT$ ) потенциальный барьер (рис. 1). Цепочечные агрегаты образуются в результате коагуляции в дальнем минимуме. После отключения источника электрического поля система

переходит в исходное устойчивое состояние. При высокой напряженности электрического поля  $E_2$  на потенциальной кривой исчезает потенциальный барьер. Происходит необратимая ближняя коагуляция частиц.



**Рис. 1**

*Потенциальные кривые взаимодействия частиц в электрическом поле различной напряжённости*

Электрокоагуляция используется на нефтеперерабатывающих заводах при обезвоживании сырой нефти. Сырая нефть представляет собой эмульсию, дисперсионной средой которой является органическая жидкость сложного состава, а дисперсной фазой — капли воды, твёрдые частицы пустой породы и др. Низкая электропроводность этой «эмульсии» позволяет применять электрические поля высокой напряженности, обеспечивающие необратимую коагуляцию частиц, в том числе и капель воды, которые укрупняются и ускоренно оседают.

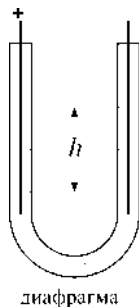
**ЭЛЕКТРООСМОС** — движение дисперсионной среды относительно дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля.

Электроосмос можно наблюдать с помощью установки, состоящей из U-образного сосуда, в средней части которого располагаются частицы дисперсной фазы в виде плотного, но проницаемого для дисперсионной среды осадка, называемого диафрагмой (рис. 1). В сосуд заливается дисперсионная среда. С разных сторон диафрагмы помещаются подключённые к источнику постоянного напряжения электроды.

При включении источника постоянного напряжения наблюдается повышение уровня жидкости в одном колене и уменьшение в другом, что свидетельствует о движении дисперсионной среды через диафрагму.

Причиной электроосмоса является движение противоионов двойного электрического слоя вдоль поверхности частиц, образующих диафрагму. При этом за счёт сил трения в движение вовлекается дисперсионная среда. Подъём жидкости прекратится после того, как

возникающее гидростатическое давление столба жидкости высотой  $h$  уравнивает электрическую силу, вызывающую электроосмос.



**Рис. 1**

*Схема установки для демонстрации электроосмоса*

Теория электроосмоса основана на законе течения вязкой жидкости — законе Навье — Стокса:

$$F + \eta \frac{d^2 u}{dx^2} - \text{grad } P = 0, \quad (1)$$

где  $F$  — сила, вызванная действием внешнего электрического поля на ионы электролита в единице объема ДЭС;  $\eta$  — вязкость дисперсионной среды;  $u$  — линейная скорость движения жидкости;  $P$  — давление.

Сила  $F$  определяется по закону Кулона:

$$F = \rho \cdot E, \quad (2)$$

где  $\rho$  — объемная плотность заряда, определяемая из уравнения Пуассона:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0}. \quad (3)$$

В опытах по изучению электроосмоса применяются приборы, позволяющие изучать движение жидкости в горизонтальном направлении. Поэтому  $\text{grad } P = 0$ , а линейная скорость  $u$  определяется решением следующего дифференциального уравнения:

$$-\epsilon_0 \epsilon E \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \eta \frac{d^2 u}{dx^2} = 0. \quad (4)$$

Умножив правую и левую часть уравнения (4) на  $dx$ , получим

$$-\epsilon \epsilon_0 E d \left( \frac{d\varphi}{dx} \right) + \eta d \left( \frac{du}{dx} \right) = 0.$$

Интегрирование первого слагаемого этого выражения в пределах от  $\frac{d\varphi}{dx}$  (в любой точке ДЭС) до  $\frac{d\varphi}{dx} = 0$  (в любой точке за пределами ДЭС), а второго слагаемого — от  $\frac{du}{dx}$  до  $\frac{du}{dx} = 0$  в тех же точках, что и производные потенциала, даёт следующий результат:

$$-\varepsilon\varepsilon_0 E \frac{d\varphi}{dx} + \eta \frac{du}{dx} = 0. \quad (5)$$

Интегрирование уравнения (5) после умножения на  $dx$  проводится с учётом того, что на плоскости скольжения скорость движения жидкости равна нулю, а потенциал  $\varphi$  равен электрокинетическому потенциалу  $\zeta$ . В капиллярах диафрагмы за пределами ДЭС  $\varphi = 0$ , а скорость постоянна и равна  $u$ . Окончательный результат таков:

$$u = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0 \zeta E}{\eta}. \quad (6)$$

Отрицательный знак в (6) даёт информацию о направлении движения жидкости относительно вектора напряженности. В физике принято считать положительным направлением этого вектора направление от (+) к (–). При положительном знаке  $\zeta$ -потенциала векторы  $E$  и  $u$  противоположно направлены; жидкость движется, как и следовало ожидать, к положительному электроду.

Формулу (6) целесообразно преобразовать введением вместо линейной скорости объёмной скорости  $v$  ( $\text{м}^3/\text{с}$ ):  $v = u \cdot S$  ( $S$  — площадь сечения капилляра). Напряжённость электрического поля в капиллярах диафрагмы равна разности потенциалов между концами капилляров  $V$ , делённой на длину капилляра  $L$ :  $E = V/L$ . По закону Ома  $V = R \cdot I$ . Сопротивление раствора электролита в капилляре рассчитывается по формуле  $R = L / (S \cdot \lambda)$ ;  $\lambda$  — удельная электропроводность раствора электролита в капилляре ( $\text{ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ).

С учётом проведённых преобразований объёмная скорость электроосмоса (в  $\text{м}^3/\text{с}$ ) может быть рассчитана по следующей формуле:

$$V = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \zeta}{\eta \lambda} I, \quad (7)$$

где  $I$  — ток, протекающий через диафрагму ( $A$ ).

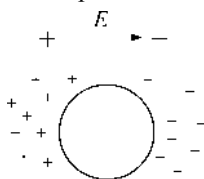
При расчёте электрокинетического потенциала по экспериментально измеренной скорости электроосмоса следует иметь в виду, что удельная электропроводность дисперсионной среды в капиллярах диафрагмы  $\lambda$  отличается от электропроводности дисперсионной сре-

ды вне диафрагмы  $\lambda_V$ . Это различие вызвано тем, что на поверхности частиц диафрагмы имеется ДЭС, концентрация электролита и электропроводность в котором больше, чем в объёме раствора электролита. Поэтому при расчётах по формуле (7) необходимо учитывать «поверхностную проводимость»  $\lambda_S$  — проводимость раствора электролита в ДЭС. Разработаны экспериментальные методы определения поверхностной проводимости. Поверхностную проводимость можно не учитывать, если толщина ДЭС намного меньше радиуса капилляров диафрагмы, т. е. выполняется неравенство  $aer \gg 1$ .

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СУСПЕНЗИЙ И КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ** — физико-химический параметр указанных дисперсных систем, определяющий ток, протекающий через систему, при заданной разности потенциалов (в соответствии с законом Ома).

Теоретическое исследование названных объектов связано с именем Максвелла. Он изучал электропроводность разбавленных суспензий и коллоидных растворов, частицы которых являлись незаряженными диэлектриками (практически не проводили ток, а на их поверхности отсутствовал двойной электрический слой). Дисперсионной средой служил раствор электролита с заметной проводимостью.

В стационарном состоянии ток, протекающий через границу раздела раствора электролита и диэлектрика, должен быть непрерывным. Ввиду разницы проводимости частиц и среды на этой границе должен накапливаться заряд, который и обеспечит непрерывность тока на указанной границе. Несложно убедиться в том, что около поверхности непроводящей частицы будут накапливаться заряды того же знака, что и знак заряда электрода, к которому обращена поверхность раздела (рис. 1). Таким образом, наличие положительного заряда на левой полусфере замедлит поток ионов к этой поверхности и ускорит их движение вдоль поверхности.



**Рис. 1**

*Наведённый диполь незаряженного (без ДЭС) диэлектрика в растворе электролита*

Следует обратить внимание на то, что образующийся диполь создаёт электрическое поле, направленное в ту же сторону, что и

внешнее поле  $E_0$ . Изменение напряжённости поля, как следует из законов электростатики, определяется величиной дипольного момента  $d$  и концентрацией частиц  $n$ :

$$\Delta E = -4\pi n d. \quad (1)$$

При низкой концентрации  $n$  можно предполагать, что в стационарном состоянии выполняются следующие равенства:

$$E_1 K_1 = E_0 K_0 \text{ и } \Delta K \equiv K_1 - K_0 = -K_0 \frac{\Delta E}{E_0}, \quad (2)$$

где  $K_0$  — электропроводность системы при  $n = 0$ ;  $E_0$  и  $E_1$  — напряжённость внешнего поля и с поляризационной добавкой соответственно.

Подставляя в формулу (2)  $\Delta E$  в соответствии с формулой (1), получим

$$\Delta K = K_0 4\pi n d / E_1. \quad (3)$$

Электропроводность разбавленных суспензий диэлектрических, но заряженных (ДЭС) частиц зависит, как и незаряженных, от направления и величины наведённого диполя. В теории поляризации тонкого ДЭС ( $\epsilon r \gg 1$ ) было показано, что наведённый диполь может быть направлен как параллельно, так и антипараллельно внешнему полю [19]:

$$d = \frac{r^3}{2} E_1 \left( 1 - \frac{3 \operatorname{Re} l}{1 + \operatorname{Re} l} \right). \quad (4)$$

Подстановка формулы (4) в формулу (3) даёт следующий результат:

$$\Delta K = \frac{3}{2} K_0 p \left( 1 - \frac{3 \operatorname{Re} l}{1 + \operatorname{Re} l} \right), \quad (5)$$

где  $p = n 4\pi r^3 / 3$  — объёмная доля дисперсной фазы;  $n$  — количество частиц в единице объёма;  $K$  — электропроводность равновесной дисперсионной среды;  $\operatorname{Re} l = [\exp(zF\varphi_1 / 2RT) - 1] / \epsilon r$  — критерий релаксации.

Из формулы (5) следует, что при  $\operatorname{Re} l = 1/2 \cdot \Delta K = 0$  — электропроводность разбавленной суспензии равна электропроводности дисперсионной среды. Это состояние дисперсной системы называют изопроводимостью.

**ЭЛЕКТРОФОРЕЗ** — движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля.

Причиной движения дисперсной фазы является действие внешнего электрического поля на поверхностные заряды ДЭС (на потен-

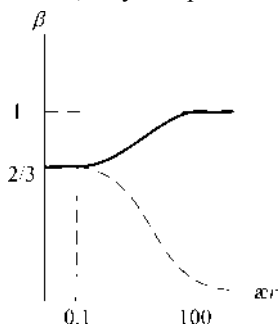
циалоопределяющие ионы двойного электрического слоя). В теории электрофореза учитываются два вида сил торможения: сила сопротивления среды ( $F = 6\pi\eta u$ ) и сила электрофоретического торможения, вызванная действием электрического поля на противоионы двойного электрического слоя. Под действием внешнего поля противоионы перемещаются в направлении, противоположном движению частицы, и увлекают при этом в движение дисперсионную среду. Торможение частиц этим встречным потоком жидкости и называют электрофоретическим торможением. Смещение противоионов нарушает симметричное расположение ионов в двойном электрическом слое. Поэтому в окрестности частицы возникает электрическое поле, направленное противоположно внешнему. В теории Генри деформация ДЭС не учитывалась. Внешнее электрическое поле суммировалось с равновесным полем ДЭС. Дальнейшие теоретические исследования, выполненные рядом авторов, показали, что поправка, связанная с деформацией ДЭС, наиболее существенна для несимметричных электролитов при  $\kappa r \approx 1-10$ . Для слабо заряженных частиц при очень малых  $\kappa r$  ( $\kappa r \approx 0,05$ ) и очень больших ( $\kappa r \approx 100$ ) эта поправка невелика.

Линейная скорость электрофореза по теории Генри определяется следующим выражением:

$$u = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta E}{\eta} \cdot \beta(\kappa r),$$

где  $\beta(\kappa r)$  — известная, но довольно громоздкая, функция.

График зависимости  $\beta = f(\kappa r)$  показан на рисунке 1. Сплошной линией показан график этой функции для непроводящих электрический ток сферических частиц, а пунктиром — для проводящих.



**Рис. 1**

График зависимости  $\beta = f(\kappa r)$

В теории Генри рассмотрено влияние проводимости частиц на скорость электрофореза. Оказалось, что для проводящих частиц скорость электрофореза убывает с ростом  $\epsilon r$  и практически равна нулю для частиц с тонким ДЭС ( $\epsilon r \approx 100$ ). Этот теоретический результат получил экспериментальное подтверждение.

**ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ** — метод образования покрытий из дисперсных материалов на поверхности металлических изделий. Образование покрытий электрофоретическим методом представляет собой процесс, протекающий в две основные стадии: стадии подвода частиц к поверхности электрода (покрываемого изделия) и стадии так называемой *стеснённой коагуляции* частиц в при-электродной области.

Для получения покрытий высокого качества электрофоретическое осаждение следует проводить, используя *агрегативно-устойчивые* системы. В таких системах частицы сохраняют свою индивидуальность и не слипаются друг с другом в течение длительного времени.

Подвод частиц к поверхности электрода, происходящий в однородном (по напряжённости) электрическом поле за счёт электрофореза, приводит к повышению концентрации частиц, а следовательно, и к уменьшению расстояний между частицами. При сближении частиц на расстояния, равные координате силового барьера, происходит слипание (коагуляция) частиц, называемое *стеснённой коагуляцией*. Такая коагуляция является завершающей стадией формирования электрофоретического покрытия. В результате этой необратимой коагуляции покрытие приобретает определённую механическую прочность. После отключения источника электрического поля покрытие не разрушается.

Для того чтобы началась коагуляция, электрическое поле должно действовать в течение определённого времени, зависящего от напряжённости поля. За это время концентрация суспензии достигает критической величины, соответствующей расстояниям между частицами, при которых происходит стеснённая коагуляция.

При параметрах осаждения (напряжённости поля и времени его действия) выше критических массу осаждающихся частиц можно оценить на основании следующих соображений: в формировании покрытия принимают участие частицы, способные за время осаждения  $\tau$  достичь поверхности покрытия. При осаждении в однородном электрическом поле системы плоскопараллельных электродов массу  $m$  покрытия можно рассчитать по следующей формуле:



$$m = u\tau SC_0 \frac{C_m}{C_m - C_0},$$

где  $u$  — скорость электрофореза;  $S$  — поверхность покрываемого электрода;  $C_0$  и  $C_m$  — концентрация дисперсной фазы (в  $\text{кг/м}^3$ ) в объёме суспензии и в покрытии соответственно.

Электрофоретический метод образования покрытий из дисперсных материалов нашёл применение в технологии изготовления электровакуумных приборов (например, радиоламп, кинескопов электронных телевизоров и мониторов компьютеров).

**ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДВИЖНОСТЬ** — скорость электрофореза при  $E = 1$  В/м. В соответствии с теорией Генри линейная скорость движения частиц при единичной напряжённости электрического поля равна

$$u = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta} \beta(\alpha r).$$

**ЭМУЛЬСИЯ** — дисперсная система, состоящая из двух отличающихся полярностью, несмешиваемых жидкостей. Полярную жидкость условно называют водой, а менее полярную — маслом.

Различают прямые и обратные эмульсии. К прямым относятся эмульсии, дисперсной фазой которых является менее полярная жидкость. Это эмульсии масла в воде или сокращенно (М/В). У обратных эмульсий дисперсной фазой является более полярная жидкость; это эмульсии типа В/М. Примером обратных эмульсий является нефть. Это дисперсия капель воды в многокомпонентной органической жидкости.

Тип эмульсии, образующейся при смешении жидкостей, можно определить с помощью красителей, растворимых либо в полярных жидкостях (метиленовый голубой), либо в неполярных (судан III). Метиленовый голубой краситель, например, окрашивает дисперсионную среду прямой эмульсии и капельки дисперсной фазы обратной эмульсии. Прямые и обратные эмульсии сильно отличаются величиной удельной электропроводности. У прямых эмульсий она на несколько порядков больше.

По концентрации дисперсной фазы эмульсии делятся на разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные. Разбавленными называются эмульсии, концентрация которых меньше 1% по объему. Максимальной концентрацией концентрированных эмульсий является 74% — величина, характерная для плотной гексагональной упаковки сферических частиц одинакового размера. Час-

тицы высококонцентрированных эмульсий имеют несферическую форму. Они напоминают пчелиные соты.

Коагуляция эмульсий обычно сопровождается слиянием капель. Такой вид коагуляции называется коалесценцией. Для получения агрегативно-устойчивых эмульсий к жидкостям добавляют вещества, называемые эмульгаторами. Ими могут служить нерастворимые в диспергируемых жидкостях твердые порошкообразные вещества и поверхностно-активные вещества (ПАВ). Общим правилом выбора эмульгатора является следующее правило: порошкообразный эмульгатор должен смачиваться дисперсионной средой эмульсии, а поверхностно-активный эмульгатор должен растворяться в дисперсионной среде. В соответствии с этим правилом для получения прямых эмульсий требуются порошкообразные стабилизаторы с гидрофильной поверхностью, а обратных — с гидрофобной. Гидрофильные частицы твёрдого эмульгатора не могут проникать в каплю «масла»; они будут располагаться на поверхности капли, образуя защитный слой, затрудняющий их слияние. Обратные эмульсии образуются при добавлении порошков с гидрофобной поверхностью.

При выборе ПАВ руководствуются величиной *гидрофильно-липофильного баланса* ПАВ (ГЛБ). Для получения прямых эмульсий требуются ПАВ с групповым числом от 8 до 16, а обратных — 3–5. ПАВ с большим ГЛБ растворимы в полярных жидкостях, т. е. в дисперсионной среде прямых эмульсий. При адсорбции молекул ПАВ на поверхности капли «масла» образуется адсорбционный слой, препятствующий слиянию капель. Если для стабилизации эмульсий используется ионогенное ПАВ, на поверхности капель «масла» образуется ДЭС. Поэтому при сближении капель между ними будут действовать электростатические силы отталкивания, способные предотвратить их слияние.

ПАВ с ГЛБ от 6 до 8 могут стабилизировать как прямую, так и обратную эмульсию. Этой особенностью таких ПАВ объясняется образование множественных эмульсий, отличающихся от обычных эмульсий тем, что в каплях, например, «масла» образуются капли «воды»; в последних — капли масла и т. д. В некоторых случаях образуются пятикратные эмульсии.

Изменением свойств эмульгатора можно осуществить явление, называемое обращением фаз. Если к прямой эмульсии, стабилизированной стеаратом натрия, добавить хлорид кальция и сильно встряхнуть, то прямая эмульсия перейдёт в обратную. Причиной обращения фаз является изменение свойств эмульгатора в результате обменной

реакции. Дело в том, что образующийся стеарат кальция нерастворим в воде, но растворим в неполярной масляной фазе.

При механическом диспергировании образующиеся капли имеют размеры более  $10^{-6}$  м, т. е. такие эмульсии относятся к грубодисперсным системам, седиментационно неустойчивым и способным довольно быстро расслаиваться.

**ЭФФЕКТ ТИНДАЛЯ** — рассеяние света, наблюдаемое в виде светящегося конуса в коллоидном растворе при пропускании через него пучка света.

При прохождении света через любую среду происходит ослабление светового потока. Интенсивность прошедшего света ( $I$ ) становится меньше интенсивности падающего света ( $I_0$ ). Степень ослабления светового потока можно рассчитать по формуле Бугера — Ламберта — Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-kCl}, \quad (1)$$

где  $k$  — коэффициент ослабления;  $C$  — концентрация раствора;  $l$  — толщина слоя раствора.

На практике чаще пользуются логарифмической формой уравнения (1):

$$D \equiv \lg \frac{I_0}{I} = 0,43kCl,$$

где  $D$  — называют экстинкцией или оптической плотностью.

Ослабление света при прохождении среды происходит по двум основным причинам:

1) за счёт поглощения (абсорбции) света, обусловленного переходом энергии электромагнитных колебаний в другие виды энергии (в основном в тепловую);

2) за счёт светорассеяния. В зависимости от соотношения длины волны падающего света ( $\lambda$ ) и размера частиц ( $r$ ) различают три вида светорассеяния:

- 1) при  $r \gg \lambda$  происходит геометрическое светорассеяние за счёт отражения света от поверхности частиц;
- 2) при  $r \approx \lambda$  наблюдается дифракционное светорассеяние;
- 3) при  $r \ll \lambda$  происходит рассеяние по Рэлею. Этот вид светорассеяния является следствием того, что при прохождении света через гетерогенные системы происходит поляризация частиц в электрическом поле световой волны. Частица приобретает свойства диполя и сама становится источником электромагнитного излучения. Направление излучения света

частицей не совпадает с направлением падающего света; происходит светорассеяние.

Длина волны видимой части спектра имеет величину порядка  $10^{-7}$  м, и, следовательно, в видимом свете в коллоидных растворах ( $r < 10^{-7}$  м) в основном происходит рэлеевское светорассеяние.

Теория Рэля даёт следующее выражение для расчёта интенсивности рассеянного света:

$$I = I_0 9\pi \frac{Nv^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right)^2 \frac{\sin^2 \alpha}{x^2}, \quad (2)$$

где  $N$  — численная концентрация коллоидного раствора (число частиц в единице объёма раствора);  $n_1$  и  $n_2$  — показатели преломления частиц и среды;  $v$  — объём частицы;  $\lambda$  — длина волны падающего света;  $\alpha$  — угол между направлением падающего и рассеянного света;  $x$  — расстояние до частицы от источника света.

Из формулы Рэля следует:

1. Светорассеяние происходит лишь при  $n_1 \neq n_2$ .
2. Ввиду того, что  $N$  обратно пропорционально  $r^3$ , а  $v$  — прямо пропорционально  $r^3$ , интенсивность светорассеяния  $I$  прямо пропорциональна  $r^3$ . Поэтому незначительное изменение дисперсности ( $r$ ) должно приводить к сильному увеличению светорассеяния.
3. Свет любой длины волны наиболее сильно рассеивается под углом  $\alpha = 90^\circ$ .
4. В видимой части спектра наиболее сильно рассеивается коротковолновая (синяя) часть спектра.

При экспериментальном исследовании оптических свойств коллоидных растворов было установлено (Тиндаль), что путь прохождения светового потока обнаруживается в виде светящегося конуса — конуса Тиндаля. При освещении белым светом цвет конуса голубой, а проходящий свет имеет красноватую окраску. Явление различной окраски коллоидных растворов, зависящей от угла наблюдения, называется опалесценцией. В соответствии с теорией Рэля опалесценция обусловлена более сильным рассеиванием высокочастотной части видимого света. Поэтому при наблюдении коллоидного раствора под углом  $90^\circ$  к направлению падающего света виден наиболее рассеиваемый свет, имеющий голубую окраску. Свет с большой длиной волны (красный) определяет окраску проходящего света.

Экспериментально установлено, что формула Рэля справедлива для систем с размером частиц, не превышающим  $1/20$  длины волны. В теории светорассеяния для частиц размером от  $1/10$  до  $1/3$  длины

световой волны и при условии  $m = n_1 / n_2 < 1,5$  было установлено, что оптическая плотность:

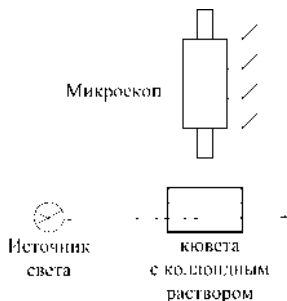
$$D = k \cdot \lambda^n,$$

где  $k$  и  $n$  — эмпирические константы.

Величина  $n$  зависит от соотношения радиуса частиц и длины волны падающего света. Это соотношение обычно характеризуют параметром  $Z = 8\pi r / \lambda$ . Составлены таблицы зависимости  $n$  от  $Z$ .

Для расчёта радиуса частиц по оптической плотности раствора, измеренной при разных  $\lambda$ , строится график зависимости  $\lg D = f(\lg \lambda)$  и по угловому коэффициенту прямой определяется  $n$ . По таблице определяется параметр  $Z$ , по которому вычисляется радиус частиц.

На светорассеянии основано действие ультрамикроскопа, сконструированного в 1903 г. Зигмонди и Зидентопфом. Применение ультрамикроскопа позволило этим учёным доказать гетерогенность коллоидных растворов. В обычный оптический микроскоп, разрешающая способность которого оценивается величиной порядка 0,1 мкм, коллоидные частицы не видны. Ультрамикроскоп позволяет наблюдать в окуляре обычного микроскопа свет, рассеянный частицами, в виде светлых пятнышек на черном фоне. Схема устройства ультрамикроскопа показана на рисунке 1.



**Рис. 1**

*Схема ультрамикроскопа*

С помощью ультрамикроскопа можно оценить анизодиаметрию (степень сферичности) частиц и их средний размер. В системе с сильно вытянутыми частицами яркость светящихся точек не постоянна. Наблюдаемое «мерцание» объясняется тем, что при тепловом вращательном движении частиц изменяется поперечный размер частицы, обращенный к падающему свету; именно он определяет интенсивность светорассеяния. Таким образом, мерцание света, рассеянного частицами, указывает на их несимметричную форму.

Для расчёта среднего размера частиц в коллоидном растворе с известной массовой концентрацией по числу светящихся точек и выделенному оптически объёму рассчитывается численная концентрация. По массовой и численной концентрациям вычисляется масса одной частицы. Далее задаются формой частиц и рассчитывают их характерный размер.

С помощью ультрамикроскопа можно наблюдать частицы с размером до 3 нм. Самой большой разрешающей способностью обладает электронный микроскоп, в котором используется пучок электронов. Фокусировка электронного луча осуществляется с помощью электромагнитного поля.

Разрешающая способность микроскопа определяется следующим выражением:

$$d = \frac{\lambda}{2n_0 \sin \frac{\alpha}{2}},$$

где  $n_0$  — показатель преломления среды, в которой находится объектив;  $\alpha$  — угол, образованный крайними лучами, падающими от объекта в объектив.

Электрон, как известно, может быть сопоставлен волне, длина которой обратно пропорциональна его скорости  $u$  и массе  $m$ :

$$\lambda = \frac{h}{mu},$$

где  $h$  — постоянная Планка.

В сильном электромагнитном поле, применяемом в электронном микроскопе, электрон может двигаться со скоростью, отвечающей  $\lambda \approx 10^{-10} - 10^{-11}$  м. Разрешающая способность электронного микроскопа достаточна для определения размеров отдельных молекул.

## Список литературы

1. *Дерягин, Б. В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких плёнок. — М. : Наука, 1986. — 208 с.
2. *Дерягин, Б. В.* Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер. — М. : Наука, 1976. — 328 с.
3. *Ландау, Л. Д.* Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — Ч. 1. — М. : Наука, 1986. — 571 с.
4. *Ролдугин, В. И.* Физикохимия поверхности. — Долгопрудный : Издат. дом «Интеллект», 2008. — 84 с.
5. *Попель, С. И.* К описанию изотерм поверхностного натяжения растворов // Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. / С. И. Попель, В. В. Павлов. — Киев : Наукова думка, 1971. — С. 16–26.
6. *Решетников, М. А.* К обобщённому уравнению аддитивности для изменения свойств бинарных растворов // Докл. АН СССР. — 1949. — Т. 68, № 4. С. 709–712.
7. *Решетников, М. А.* Уравнение изотермы поверхностного натяжения для иррациональных (несингулярных) двойных систем // Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. — Киев : Наукова думка, 1971. — С. 3–10.
8. *Ненпер, Д.* Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. — М. : Мир, 1986. — 488 с.
9. *Малов, В. А.* О толщине поверхностного слоя растворов ограниченно растворимых поверхностно-активных веществ // Известия СПбГТИ(ТУ). — 2016. — № 35 (61). — С. 7–9.
10. *Усъяров, О. Г.* Концентрация частиц в приэлектродном пространстве в начальной стадии процесса элетрофоретического осаждения. / О. Г. Усъяров, Н. И. Гамаюнов, И. Ф. Ефремов // Коллоидный журн. — 1967. — Т. 29, № 4. — С. 591–593.
11. *Щукин, Е. Д.* Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. — М. : Высш. шк., 2004. — 200 с.
12. *Семенченко, В. К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. — М. : Гос. изд. технико-теоретической литературы, 1957. — 450 с.
13. *Когановский, А. М.* Адсорбция растворённых веществ / А. М. Когановский, Т. М. Левченко, В. А. Кириченко. — Киев : Наукова думка, 1977. — 223 с.
14. *Мартынов, Г. А.* Статистическая теория двойного электрического слоя // Исследования в области поверхностных сил. — М. : Наука, 1964. — С. 79–101.
15. *Мартынов, Г. А.* Статистическая теория специфической адсорбции ионов из растворов электролитов / Г. А. Мартынов, А. Л. Мулер // Исследования в области поверхностных сил. — М. : Наука, 1967. — С. 237–255.
16. *Мартынов, Г. А.* Теория двойного электрического слоя // Успехи коллоидной химии. — М. : Наука, 1973. — С. 86–97.
17. *Али-Заде, П. Г.* О влиянии сил изображения на распределение заряда в двойном электрическом слое / П. Г. Али-Заде, Г. А. Мартынов, В. Г. Меламед // Доклады АН СССР. — 1963. — Т. 151, № 3. — С. 601.

18. *Литвинов, В. Ф.* Термодинамическое исследование поверхностных слоёв жидких растворов / В. Ф. Литвинов, С. А. Левичев, А. И. Русанов // Коллоидный журн. — 1974. — Т. 36, № 5. — С. 872–878.
19. *Кройт, Г. Р.* Наука о коллоидах. — М. : Иностранная литература, 1955. — С. 431.
20. *Русанов, А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л. : Химия, 1967. — С. 151.
21. *Гуревич, Ю. А.* Особенности термодинамики суперионных проводников / Ю. А. Гуревич, Ю. И. Харкац // Успехи физических наук. — 1982. — Т. 136, № 4. — С. 693–725.
22. *Никольский, Б. П.* Справочник химика / Б. П. Никольский [и др.]. — Т. III. — М.; Л. : Химия, 1964. — 729 с.
23. *Духин, С. С.* Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. — Киев : Наукова думка, 1975. — 181 с.



## Оглавление

Предисловие .....	3
Обозначения .....	5
Абсорбция .....	7
Автоадсорбция .....	7
Агрегативная устойчивость .....	7
Адагуляция .....	7
Адгезия .....	7
Адсорбат .....	7
Адсорбент .....	8
Адсорбтив .....	8
Адсорбционное понижение прочности .....	8
Адсорбционные силы .....	8
Адсорбционный азеотроп .....	9
Адсорбционный потенциал .....	9
Адсорбция .....	9
Адсорбция на границе раздела «раствор — газ» .....	10
Адсорбция на границе «твёрдое тело — газ» .....	19
Адсорбция из растворов на поверхности твёрдых тел .....	28
Активированный уголь .....	31
Активные центры поверхности адсорбентов .....	31
Аэрозоли .....	32
Броуновское движение .....	34
Вандерваальсовы силы .....	35
Весы ленгмюра .....	38
ВМС .....	40
Водородная связь .....	45
Вторичный минимум .....	45
Вязкость динамическая .....	46
Вязкость коллоидных растворов .....	48
Вязкость растворов полимеров .....	49
Вязкость эффективная .....	50
Вязкопластичные материалы .....	50
Гель .....	52
Гетерогенная система .....	52
Гетерокоагуляция .....	52
Гидрофильная поверхность .....	54
Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) .....	54
Гидрофобная поверхность .....	55
Гомогенная система .....	55

Двойной электрический слой (ДЭС) .....	55
Диализ .....	62
Дилатансия .....	62
Диполофорез .....	63
Дисперсионная среда .....	64
Дисперсная фаза .....	64
Диффузиофорез .....	64
Диффузия .....	64
ДЛФО .....	65
Защитные коллоиды .....	75
Золь .....	83
Изотермическая перегонка .....	83
Изоэлектрическая точка .....	85
Индифферентный электролит .....	85
Ионный обмен .....	85
Капиллярное давление .....	85
Капиллярный осмос .....	87
ККМ .....	87
Классификация дисперсных систем .....	87
Коагуляция .....	89
Коагуляция быстрая .....	89
Коагуляция концентрационная .....	91
Коагуляция медленная .....	91
Коагуляция нейтрализационная .....	92
Коагуляция ортокINETическая .....	92
Коагуляция стесненная .....	92
Коалесценция .....	93
Когезия .....	93
Конденсация гетерогенная .....	93
Конденсация гомогенная .....	94
Краевой угол .....	96
Критерий Гриффитса .....	97
Критерий Эйлера — Корфа .....	100
Лиофильная поверхность .....	100
Лиофобная поверхность .....	101
Межфазное натяжение .....	101
Мембрана .....	101
Мембранное (доннановское) равновесие .....	101
Мембранные методы разделения смесей .....	102
Метод симбатности .....	103
Метод слоя конечной толщины .....	104

Набухание .....	108
Наночастицы .....	109
Напряженность электрического поля .....	110
Неньютоновские жидкости .....	110
Неправильные ряды .....	111
Ньютоновская жидкость .....	112
Пена .....	112
Пептизация .....	115
Поверхностная активность ПАВ .....	116
Поверхностная проводимость .....	117
Поверхностно-активные вещества (ПАВ) .....	117
Поверхностное натяжение .....	121
Поверхностный слой .....	127
Полиэлектролиты .....	128
Порог коагуляции .....	129
Потенциал электрического поля .....	132
Потенциал нулевого заряда .....	132
Потенциал протекания .....	133
Потенциал седиментации .....	134
Правило Антонова .....	134
Правило фаз Гиббса .....	134
Правило фаянса .....	135
Правило Траубе .....	135
Расклинивающее давление .....	137
Рекристаллизация .....	137
Седиментация .....	137
Седиментационно-диффузионное равновесие .....	139
Седиментационный анализ .....	141
Силикагель .....	145
Синергизм и антагонизм .....	145
Солюбилизация .....	146
Структурная составляющая расклинивающего давления .....	146
Суспензионный (золь-концентрационный) эффект .....	148
Теплота адсорбции .....	148
Тиксотропия .....	150
Удельная адсорбция .....	151
Удельная поверхность .....	152
Флотация .....	153
Флуктуация .....	154
Формула мицеллы .....	154
Фрактальная размерность агрегатов .....	154

Характеристическая кривая .....	155
Цеолиты .....	155
Электродиализ .....	155
Электрокапиллярная кривая .....	155
Электрокинетические явления .....	158
Электрокинетический потенциал ( $\zeta$ -потенциал) .....	159
Электрокоагуляция .....	160
Электроосмос .....	161
Электропроводность суспензий и коллоидных растворов .....	164
Электрофорез .....	165
Электрофоретическое осаждение .....	167
Электрофоретическая подвижность .....	168
Эмульсия .....	168
Эффект Тиндаля .....	170
Список литературы .....	174

*Владимир Александрович МАЛОВ,  
Владимир Николаевич НАУМОВ*

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**  
**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ**  
**СЛОВАРЬ-СПРАВОЧНИК**  
*Учебное пособие*

Редакция  
естественнонаучной литературы  
Ответственный редактор *С. В. Макаров*  
Подготовка макета *О. Н. Вишенская*  
Корректор *Т. А. Кошелева*  
Выпускающий *В. А. Иутин*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com;  
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.  
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

**ГДЕ КУПИТЬ**

**ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:**

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться  
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

**по России и зарубежью**  
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А  
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93  
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

**www.lanbook.com**  
пункт меню «Где купить»  
раздел «Прайс-листы, каталоги»

**в Москве и в Московской области**  
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6  
тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

**в Краснодаре и в Краснодарском крае**  
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1  
тел.: (861) 274-10-35, 722-72-30; e-mail: lankrd98@mail.ru

**ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:**

*интернет-магазин*  
**Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>**

*магазин электронных книг*  
**Global F5: <http://globalf5.com/>**

Подписано в печать 20.11.19.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108 <sup>1</sup>/<sub>32</sub>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 9,45. Тираж 100 экз.  
Заказ № 052-20.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.