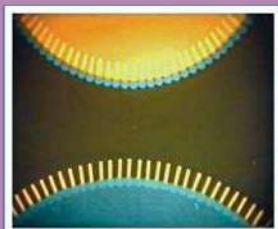
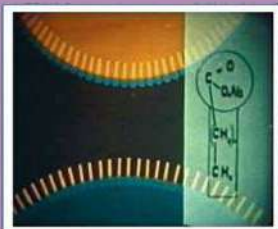
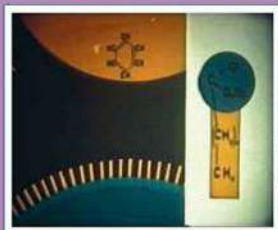


Ж. Н. МАЛЫШЕВА, И. А. НОВАКОВ



ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО

ПО ДИСЦИПЛИНЕ

“ПОВЕРХНОСТНЫЕ

ЯВЛЕНИЯ

И ДИСПЕРСНЫЕ

СИСТЕМЫ”

Ж. Н. МАЛЫШЕВА, И. А. НОВАКОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО

по дисциплине

"ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ
И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ"

Учебное пособие

Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки дипломированных специалистов

3-е изд., перераб. и доп.



Волгоград
2011

Рецензенты:

кафедра общей химии Волгоградского государственного
архитектурно-строительного университета,
зав. кафедрой д-р хим. наук, профессор *В. Т. Фомичев*;
зав. кафедрой общей химии Волгоградского государственного
медицинского университета д-р хим. наук, профессор *А. К. Брель*

Охраняется законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части запрещается
без письменного разрешения издателя.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета.

Малышева, Ж. Н.

Теоретическое и практическое руководство по дисциплине
"Поверхностные явления и дисперсные системы": учеб. пособие. –
3-е изд., перераб. и доп. / Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков; ВолГГТУ. –
Волгоград, 2011. – 352 с.

ISBN 978–5–9948–0829–0

В основу положен курс лекций и практикум по дисциплине "Поверхностные явления и дисперсные системы", читаемый и проводимый в течение ряда лет на химико-технологическом факультете. Состоит из десяти глав и содержит описание 17 лабораторных работ, посвященных основным разделам курса. Каждая глава включает в себя достаточно подробный теоретический материал и одну или несколько лабораторных работ, а также контрольные вопросы и задачи. Широко использованы расчетные и контрольно-обучающие программы на ЭВМ.

Предназначено для самостоятельной работы бакалавров и магистров при изучении поверхностных явлений и дисперсных систем по направлениям 240100, 260100 и 150400.

Ил. 174. Табл. 63. Библиогр.: 18 назв.

© Волгоградский государственный
технический университет, 2007
© Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков, 2007
© Волгоградский государственный
технический университет, 2008
© Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков, 2008
© Волгоградский государственный
технический университет, 2011
© Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков, 2011

Введение.....	9
Г л а в а 1. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ "ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ"....	11
1.1. Понятие о дисперсности, дисперсных системах и поверхностных явлениях	11
1.2. Удельная поверхность и размеры частиц в дисперсных системах.....	12
1.3. Моно- и полидисперсные системы.....	15
1.4. Классификация дисперсных систем.....	16
1.4.1. Классификация по дисперсности.....	17
1.4.2. Классификация по агрегатному состоянию фаз.....	17
1.4.3. Классификация по характеру межфазного взаимодействия (термодинамической устойчивости).....	18
1.4.4. Классификация по кинетическим свойствам дисперсной фазы... ..	19
1.5. Характерные особенности дисперсных систем.....	19
1.6. Дисперсность и реакционная способность веществ.....	20
1.6.1. Процессы испарения-конденсации.....	21
1.6.2. Процессы растворения.....	23
1.6.3. Температуры фазовых переходов.....	23
1.6.4. Возможность вступления в химическую реакцию.....	24
Г л а в а 2. ОБРАЗОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	25
2.1. Диспергирование.....	26
2.2. Конденсация.....	28
2.2.1. Термодинамические соотношения при гомогенной конденсации.....	
2.2.2. Кинетические закономерности при гомогенной конденсации..	32
2.3. Лабораторная работа № 1 "Получение дисперсных систем"	34
2.3.1. Методы получения дисперсных систем.....	35
2.3.2. Строение мицеллы.....	39
2.3.3. Опалесценция.....	42
2.3.4. Содержание работы.....	42
2.3.5. Методика проведения эксперимента и обработка результатов (по заданию).....	42
2.3.6. Вопросы и задачи.....	46

Глава 3. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ.....	49
3.1. Термодинамика поверхностных явлений.....	49
3.1.1. Классификация поверхностных явлений.....	49
3.1.2. Поверхностное натяжение.....	50
3.1.3. Характеристика межфазной поверхности.....	53
3.1.4. Энергетические параметры поверхности.....	55
3.2. Адсорбционные явления.....	57
3.2.1. Общая характеристика адсорбции.....	57
3.2.2. Адсорбционное уравнение Гиббса.....	60
3.2.3. Поверхностная активность. Классификация веществ по поверхностной активности.....	63
3.2.4. Адсорбция ПАВ. Правило Дюкло–Траубе.....	65
3.2.5. Строение адсорбционных слоев.....	67
3.2.6. Практическое значение поверхностно-активных веществ.....	69
3.3. Адсорбционные равновесия.....	70
3.3.1. Межмолекулярные взаимодействия при адсорбции.....	70
3.3.2. Количественные закономерности процессов адсорбции.....	73
Уравнение адсорбции Генри.....	74
Уравнение адсорбции Фрейндлиха.....	75
Уравнение адсорбции Ленгмюра.....	77
Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ.....	80
3.4. Лабораторная работа № 2 "Адсорбция на границе жидкость – газ".....	83
3.4.1. Содержание работы.....	86
3.4.2. Методика проведения эксперимента.....	88
3.4.3. Обработка результатов.....	90
3.4.4. Вопросы и задачи.....	93
3.5. Адсорбция на пористых адсорбентах.....	94
3.5.1. Характеристика капиллярной конденсации.....	95
3.5.2. Адсорбция на микропористых адсорбентах.....	97
3.5.3. Уравнения адсорбции для растворов ПАВ.....	101
3.6. Лабораторная работа № 3 "Адсорбция на границе твердое тело – жидкость".....	104
3.6.1. Содержание работы.....	105
3.6.2. Методика проведения эксперимента.....	106
3.6.3. Обработка результатов.....	108
3.6.4. Вопросы и задачи.....	109
3.7. Явления смачивания.....	110
3.7.1. Равновесие на трехфазной границе.....	111
3.7.2. Измерение краевого угла и оценка шероховатости поверхности.....	113
3.7.3. Работы адгезии и когезии.....	114
3.7.4. Растекание.....	117
3.7.5. Значение смачивания. Флотация.....	119
3.8. Капиллярные явления.....	120
3.8.1. Капиллярное давление.....	120
3.8.2. Капиллярное поднятие.....	123

3.9. Лабораторная работа № 4 "Смачивание и адгезия полимерных материалов".....	125
3.9.1. Содержание работы.....	129
3.9.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов.....	129
3.10. Лабораторная работа № 5 "Адсорбционное модифицирование твердой поверхности поверхностно-активными веществами (ПАВ)".....	133
3.10.1. Содержание работы.....	133
3.10.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов.....	133
3.10.3. Вопросы и задачи к лабораторным работам № 4, 5.....	133
Г л а в а 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	136
4.1. Возникновение двойного электрического слоя (ДЭС).....	136
4.2. Адсорбционная способность ионов.....	138
4.3. Связь поверхностной энергии с электрическим зарядом. Уравнение Липпмана.....	140
4.4. Теории строения ДЭС.....	143
4.5. Уравнение Больцмана–Пуассона.....	147
4.6. Влияние различных факторов на ξ -потенциал.....	150
4.7. Строение мицеллы.....	154
4.8. Электрокинетические явления.....	155
4.8.1. Прямые электрокинетические явления.....	156
4.8.2. Обратные электрокинетические явления.....	158
4.9. Уравнение для ξ -потенциала.....	159
4.10. Практическое значение электрокинетических явлений.....	163
4.11. Лабораторная работа № 6 "Электрофорез".....	163
4.11.1. Содержание работы.....	163
4.11.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов.....	164
4.12. Лабораторная работа № 7 "Электроосмос".....	167
4.12.1. Содержание работы.....	167
4.12.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов.....	167
4.12.3. Вопросы и задачи к лабораторным работам № 6 и 7.....	170
Г л а в а 5. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	173
5.1. Осмотические явления.....	173
5.2. Диффузия.....	175
5.3. Броуновское движение.....	178
5.4. Седиментационное равновесие.....	180
5.5. Седиментационный анализ.....	182

5.6. Лабораторная работа № 8	
"Седиментационный анализ суспензий".....	189
5.6.1. Содержание работы.....	189
5.6.2. Описание лабораторной установки.....	189
5.6.3. Методика проведения эксперимента и обработка результатов.....	190
5.6.4. Вопросы и задачи.....	193
Г л а в а 6. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	197
6.1. Рассеяние света в дисперсных системах.....	197
6.2. Поглощение света в дисперсных системах.....	201
6.3. Оптические методы анализа.....	204
6.3.1. Нефелометрия и турбидиметрия.....	204
6.3.2. Ультрамикроскопия.....	206
6.4. Лабораторная работа № 9	
"Определение средних размеров частиц в золях".....	208
6.4.1. Содержание работы.....	209
6.4.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов.....	209
6.4.3. Вопросы и задачи.....	210
6.5. Метод оптической микроскопии (ОМ).....	212
6.6. Лабораторная работа № 10	
"Дисперсионный анализ эмульсий (суспензий) методом ОМ".....	215
6.6.1. Содержание работы.....	215
6.6.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов.....	215
6.6.3. Перечень контрольных вопросов.....	218
Г л а в а 7. УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	220
7.1. Два вида устойчивости дисперсных систем.....	220
7.2. Понятие коагуляции.....	222
7.3. Факторы стабилизации дисперсных систем.....	224
7.4. Коагуляция электролитами. Эмпирические правила коагуляции.....	227
7.5. Теории устойчивости и коагуляции лиофобных дисперсных систем.....	228
7.6. Потенциальные кривые взаимодействия части.....	231
7.7. Концентрационная и нейтрализационная коагуляция.....	233
7.8. Особые явления при коагуляции.....	236
7.8.1. Явление неправильных рядов.....	236
7.8.2. Коагуляция смесью электролитов.....	237
7.9. Применение коагулянтов и флокулянтов в процессах очистки воды.....	238
7.10. Лабораторная работа № 11	
"Коагуляция дисперсных систем электролитами".....	239
7.10.1. Вариант 1.....	239
7.10.2. Вариант 2.....	242
7.10.3. Вопросы и задачи.....	245

7.11. Кинетика коагуляции.....	248
7.12. Изучение кинетики коагуляции.....	251
7.13. Латекс как модельная система для изучения кинетики коагуляции...	253
7.14. Лабораторная работа № 12	
"Кинетика коагуляции дисперсных систем".....	255
7.14.1. Содержание работы.....	255
7.14.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов.....	255
7.14.3. Вопросы и задачи.....	258
Г л а в а 8. ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.....	260
8.1. Классификация поверхностно-активных веществ.....	261
8.2. Растворы мицеллообразующих ПАВ как лиофильные системы.....	264
8.3. Явление солюбилизации.....	269
8.4. Лабораторная работа № 13	
"Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в растворах ПАВ".....	270
8.4.1. Содержание работы.....	270
8.4.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов.....	270
8.4.3. Вопросы и задачи.....	276
Г л а в а 9. СТРУКТУРНО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	278
9.1. Типы структур.....	278
9.2. Реологические свойства дисперсных систем.....	281
9.3. Лабораторная работа №14	
"Исследование вязкости дисперсных систем".....	287
9.3.1. Вязкость полимерных систем.....	287
9.3.2. Вариант 1. Содержание работы.....	290
9.3.3. Вариант 2. Содержание работы.....	292
9.3.4. Вопросы и задачи.....	295
Г л а в а 10. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	297
10.1. Системы с жидкой дисперсионной средой.....	297
10.1.1. Суспензии и золи (Т/Ж).....	297
10.1.2. Эмульсии (Ж/Ж).....	299
Устойчивость эмульсий.....	300
Получение и разрушение эмульсий.....	304
Значение эмульсий.....	305
10.1.3. Пены (Г/Ж).....	306
10.2. Системы с газообразной дисперсионной средой.....	308
10.2.1. Аэрозоли (Т/Г, Ж/Г).....	308
10.3. Системы с твердой дисперсионной средой.....	310

10.4. Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС).....	311
10.4.1. Растворы ВМС как дисперсные системы.....	311
10.4.2. Коллоидно-химические свойства ВМС.....	313
Полиэлектролиты.....	315
Набухание.....	316
10.5. Лабораторная работа № 15	
"Изучение растворов амфотерных полиэлектролитов".....	320
10.5.1. Содержание работы.....	320
10.5.2. Методика проведения эксперимента и обработка	
результатов.....	320
10.6. Лабораторная работа № 16	
"Определение степени набухания высокомолекулярных соединений	
от pH среды".....	322
10.6.1. Содержание работы.....	322
10.6.2. Методика проведения эксперимента и обработка	
результатов.....	322
10.7. Лабораторная работа № 17	
"Исследование кинетики ограниченного набухания полимеров".....	323
10.7.1. Содержание работы.....	324
10.7.2. Методика проведения эксперимента и обработка	
результатов.....	324
10.7.3. Вопросы и задачи.....	326
Список рекомендуемой литературы.....	328
Основные обозначения.....	329
Приложение А. Правила по технике безопасности.....	332
Приложение Б. Учебно-методический комплекс на ЭВМ по дисциплине	
"Поверхностные явления и дисперсные системы".....	333
Приложение В. Важнейшие физико-химические константы.....	336

Предлагаемое теоретическое и практическое руководство по дисциплине "Поверхностные явления и дисперсные системы" предназначено для студентов вузов по группе специальностей "Химическая технология". Необходимость в учебном пособии такого плана продиктована переходом на многоуровневую структуру образования, введением новых специализаций. Современными тенденциями развития нанотехнологий требуют усиления подготовки студентов бакалавриата и магистратуры в области данной дисциплины. Следовательно, увеличивается потребность в учебно-методической литературе, предназначенной для самостоятельной работы студентов.

Наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах принадлежит к числу естественно-научных дисциплин и углубляет фундаментальную подготовку специалиста. Она изучается после основательного знакомства со многими дисциплинами (физикой, математикой, неорганической и органической химией, аналитической химией, физической химией) и в вузах химико-технологического профиля рассматривается как одна из теоретических основ химической технологии. Это объясняется тем, что *золи, суспензии, эмульсии, пасты, пены, порошки, аэрозоли* представляют собой дисперсные системы с высокоразвитой поверхностью. Они широко используются в реакционных аппаратах при проведении гетерогенных процессов.

Различные поверхностные явления: *смачивание, капиллярность, адсорбция*, использование *поверхностно-активных веществ*, *коагуляция, седиментация* и другие лежат в основе таких технологических процессов, как *флотация, отстаивание, фильтрация, гранулирование, брикетирование, сушка*. Знание закономерностей, присущих дисперсным системам, необходимо не только для опти-

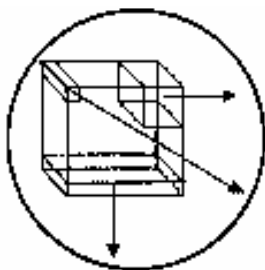
мизации химико-технологических процессов, но и при получении различных материалов с заданными свойствами: полимеров, лекарственных веществ, пищевых продуктов, смазочных материалов, цемента, керамики, сплавов, бумаги, а также при решении задач охраны окружающей среды (очистка сточных вод, улавливание промышленных выбросов).

В этой связи целью изучения дисциплины "Поверхностные явления и дисперсные системы" является углубление знаний в области специфических свойств дисперсных систем и методов их описания. Это создает фундамент для дальнейшего освоения дисциплин специализации.

Более глубокому усвоению курса "Поверхностные явления и дисперсные системы" способствует проведение лабораторно-практических занятий. Предлагаемое руководство представляет собой единый учебно-методический материал, который целесообразно использовать не только при подготовке к выполнению лабораторных и практических занятий, но и для сдачи зачетов, коллоквиумов по темам и экзаменов. Оно охватывает все основные разделы курса и состоит из десяти глав, которые содержат описание 17 лабораторных работ с заданиями по самоконтролю степени усвоения знаний. В начале каждой главы дается теоретический материал, необходимый для выполнения экспериментальной части и решения задач. Весь материал сгруппирован по темам с использованием ссылок как на последующие, так и на предыдущие главы. Дополнительные теоретические сведения приводятся также перед описанием отдельных лабораторных работ.

Настоящее руководство составлено на основе объединения, дополнения и переработки учебных пособий, опубликованных авторами ранее по данной дисциплине с учетом многолетнего опыта проведения лекций и лабораторно-практических занятий на кафедре аналитической, физической химии и физико-химии полимеров Волгоградского государственного технического университета.

Авторы выражают глубокую признательность профессору кафедры коллоидной химии Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева Н. А. Шабановой за ценные замечания, сделанные при прочтении рукописи.



"Поверхностные явления и дисперсные системы" – это современное название традиционной дисциплины, известной как *Коллоидная химия*. Термин "коллоидная химия" происходит от греческого слова "колла" – клей и является хотя и традиционным, но несколько устаревшим, не соответствующим современному содержанию дисциплины. Ранее это была чисто описательная наука о получении и свойствах особого (коллоидного) состояния вещества. Далее, благодаря накоплению огромного практического и теоретического материала и в силу большой важности дисперсных систем в науке и технике, содержание коллоидной химии изменилось. В настоящее время оба названия применяются параллельно.

Современное определение коллоидной химии принадлежит видному российскому ученому П. А. Ребиндеру: *Коллоидная химия* – это физическая химия поверхностных явлений и дисперсных систем, или просто: "поверхностные явления и дисперсные системы".

1.1. ПОНЯТИЕ О ДИСПЕРСНОСТИ, ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЯХ

Определение дисциплины включает в себя два понятия: *дисперсные системы и поверхностные явления*.

Дисперсность D (раздробленность) вещества – это величина обратная линейному размеру частиц l :

$$D = \frac{1}{l}, \quad (1.1)$$

где l – длина ребра куба или диаметр частицы.

Дисперсные системы – это двух- или, в общем случае, многофазные гетерогенные системы, в которых хотя бы одна из фаз представлена малыми частицами, размеры которых, однако, превосходят молекулярные.

Современная коллоидная химия значительно расширила свои границы. Объектами ее изучения являются также системы, в которых частицы могут иметь достаточно большие размеры.

Дисперсная система состоит из *дисперсной фазы* и *дисперсионной среды*. *Дисперсная фаза* – это та фаза дисперсной системы, которая раздроблена до мельчайших частиц. *Дисперсионная среда* – это фаза, в которой распределено раздробленное вещество.

Дисперсную фазу могут представлять не только частицы, но и пленки, мембраны, капилляры. Характерными нужно считать те размеры, которые определяют дисперсность. Для них: l – диаметр капилляра или поры, толщина пленки или мембраны.

Дисперсные системы имеют высокоразвитую поверхность. Таковыми являются большинство окружающих нас реальных тел. Сыпучие и пористые материалы, почва, суспензии, пасты, пены, эмульсии, кожа, ткани, бумага, продукты питания – все это дисперсные системы, которые являются объектами изучения данной науки. Реальный мир, окружающий нас, состоит из дисперсных систем. Поэтому науку о дисперсных системах и поверхностных явлениях часто называют *физической химией реальных тел*.

Дисперсные системы имеют несколько фаз, причем хотя бы одна фаза в этих системах раздроблена. Это означает, что они имеют поверхность раздела, то есть являются *гетерогенными*. Раздробленность или дисперсность фаз приводит к резкому увеличению поверхности раздела, даже к появлению огромной поверхности, и все, что происходит на этой поверхности, является определяющим для свойств дисперсной системы.

Явления, происходящие на поверхности, в межфазном поверхностном слое, называются *поверхностными*. Эти явления связаны с особенностями границы раздела фаз, в частности, с избыточной энергией, сосредоточенной на поверхности (по сравнению с энергией в объеме).

1.2. УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ И РАЗМЕРЫ ЧАСТИЦ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Мерой количественной характеристики – *дисперсности* или *раздробленности* вещества, может служить удельная поверхность $S_{уд}$:

$$S_{уд} = \frac{S}{V}, \quad (1.2)$$

где S – общая поверхность между фазами;
 V – объем дисперсной фазы.

Удельная поверхность представляет собой суммарную поверхность всех частиц в единице объема или единице массы вещества. Чем мельче частицы дисперсной фазы, тем больше удельная поверхность системы.

Пусть имеем в системе N частиц кубической формы и одинакового размера (система монодисперсна), тогда

$$S_{\text{уд}} = \frac{N6l^2}{Nl^3} = \frac{6}{l}, \quad (1.3)$$

где l – длина ребра куба. Для сферических частиц

$$S_{\text{уд}} = \frac{N \cdot 4\pi r^2}{N \cdot \frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{l}, \quad (1.4)$$

где r, l – радиус и диаметр частицы.

Чаще $S_{\text{уд}}$ рассчитывается на единицу массы раздробленного вещества (дисперсной фазы). Тогда в формулу расчета (1.2) необходимо ввести плотность дисперсной фазы. Поскольку масса вещества $m=V\rho$, то $S_{\text{уд}} = \frac{S}{m} = \frac{S}{V\rho}$, тогда

$$S_{\text{уд}} = \frac{6}{l\rho}, \quad (1.5)$$

где ρ – плотность дисперсной фазы.

Таким образом, удельная поверхность обратно пропорциональна линейному размеру частиц и прямо пропорциональна дисперсности D :

$$S_{\text{уд}} = KD, \quad (1.6)$$

где K = коэффициент пропорциональности, равный 6, 4, 2, в зависимости от формы частиц.

Так, в *трехмерных* системах (частицы) дисперсность определяют все три измерения, т. е. все три измерения малы; для них – $S_{\text{уд}}=6D$.

В *двухмерных* (нити, волокна, капилляры, поры) имеется только два малых измерения, а одно измерение – длина L не влияет на дисперсность. Для них

$$S=2\pi rL=\pi lL; \quad V=\pi r^2L=\frac{\pi l^2}{4}L,$$

где r, l, L – радиус, диаметр и длина капилляра, тогда

$$S_{\text{уд}} = \frac{\pi lL \cdot 4}{\pi l^2 L} = \frac{4}{l} = 4D.$$

В *одномерных системах* (мембраны, пленки) только одно измерение мало – толщина пленки l и она определяет дисперсность, а два других измерения только характеризуют габариты тела. Для них

$$S=2Lh; \quad V=Lhl,$$

где L , h , l – длина, высота и толщина пленки, тогда

$$S_{\text{уд}} = \frac{2Lh}{Lhl} = \frac{2}{l} = 2D.$$

Посмотрим, как меняется удельная поверхность кубика объемом в 1 см^3 при его измельчении. Если:

$$\begin{aligned} l &= 1 \text{ см}, & S_{\text{уд}} &= 6 \text{ см}^2/\text{см}^3; \\ l &= 10^{-1} \text{ см}, & S_{\text{уд}} &= 6 \cdot 10^1 = 60 \text{ см}^2/\text{см}^3; \\ l &= 10^{-5} \text{ см}, & S_{\text{уд}} &= 6 \cdot 10^5 \text{ см}^2 = 60 \text{ м}^2/\text{см}^3; \\ l &= 10^{-7} \text{ см}, & S_{\text{уд}} &= 6 \cdot 10^7 \text{ см}^2 = 6000 \text{ м}^2/\text{см}^3. \end{aligned}$$

Эта поверхность может достигать значительных величин – до тысяч квадратных метров на 1 см^3 . Представим на рис. 1.1 зависимость удельной поверхности от линейного размера частиц l .

В соответствии с размерами частиц рисунок состоит из четырех частей. Наибольшее значение $S_{\text{уд}}$ приходится на высокодисперсные системы (*коллоидные*) или ультрамикроретерогенные (*наносистемы*) – заштрихованная область. По мере приближения к области молекулярнодисперсных систем кривая обрывается, так как система из гетерогенной переходит в гомогенную, в которой межфазная

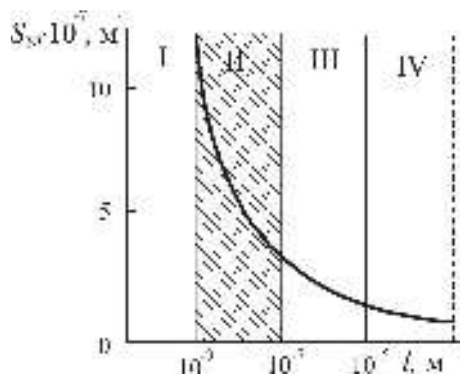


Рис. 1.1. Зависимость удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ от линейного размера частиц l в системах:

I – молекулярнодисперсной; II – ультрамикроретерогенной (коллоидная или наносистема); III – микроретерогенной; IV – грубодисперсной

поверхность отсутствует. Процесс неограниченного диспергирования гетерогенной системы и перевод ее в гомогенный молекулярный раствор сочетает в себе единство непрерывности и скачка, как и обратный процесс – возникновение новой фазы в гомогенной среде. Эти переходы являются наглядным проявлением одного из основных законов диалектики – *закона перехода количественных изменений в качественные*.

Нужно отметить, что существует большой класс соединений – это *растворы вы-*

сокомолекулярных соединений (ВМС), молекулы которых по размерам сопоставимы с размерами частиц в коллоидных системах, или даже превышают их. Такие растворы обладают многими свойствами, характерными для типичных коллоидных систем, и поэтому ранее часто рассматривались в учебниках коллоидной химии. В настоящее время учение о полимерах превратилось в крупнейшую самостоятельную дисциплину.

1.3. МОНО- И ПОЛИДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

В зависимости от размеров частиц дисперсной фазы, системы бывают *монодисперсные* и *полидисперсные*.

Монодисперсные системы состоят из частиц одного размера, а *полидисперсные* – из частиц различных размеров, изменяющихся в некотором интервале радиусов. Монодисперсные системы встречаются крайне редко. Можно только говорить о системах, близких к монодисперсным. Подавляющее большинство дисперсных систем – полидисперсные. К полидисперсным системам относятся не только трех-, но и двух- и одномерные системы, так как в них возможна разная толщина мембраны, пленки, нитей, капилляров.

В полидисперсных системах содержание частиц различного размера неодинаково. Дисперсный состав в таких системах выражают в виде функций распределения – *интегральных* $F(r)$ и *дифференциальных* $f(r) = dF(r) / dr$. *Интегральная* (накопительная) функция распределения – это доля параметра системы, приходящаяся на частицы $r \leq r_i$ (или $r \geq r_i$). Параметрами могут быть число частиц n , поверхность – S , объем – V , масса – Q . *Дифференциальная* функция распределения – это доля параметра системы в заданных интервалах радиусов от их общего количества. Представляют функции распределения в виде аналитических и графических зависимостей (рис. 1.2). Более наглядно характеризует

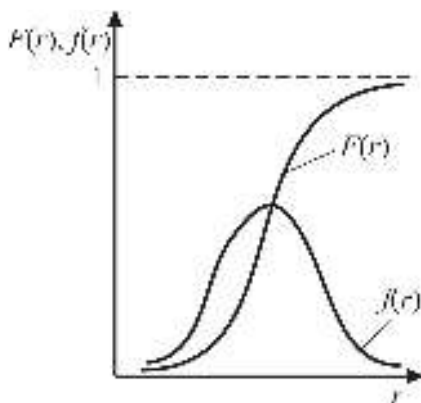


Рис. 1.2. Интегральная $F(r)$ и дифференциальная $f(r)$ кривые распределения частиц по размерам

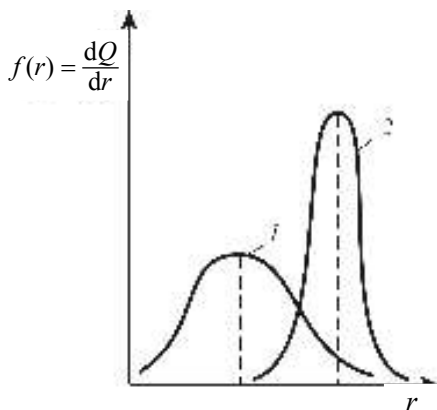


Рис. 1.3. Дифференциальные кривые распределения частиц дисперсной фазы по размерам

полидисперсность системы дифференциальная кривая. Чаще всего она представляет собой статистическую симметричную кривую распределения с одним максимумом (нормальное распределение по Гауссу), который соответствует радиусу частиц наиболее распространенных (по числу, массе, объему) в данной системе. Распределение может иметь и другую форму – это зависит от характера дисперсности в системе.

На рис. 1.3 представлены дифференциальные кривые распределения по массе dQ/dr для двух

дисперсных систем. В системе 1 преобладают мелкие частицы, а в системе 2 – более крупные. Такие кривые могут быть симметричными и асимметричными.

Определение размеров частиц дисперсной фазы и получение данных о распределении частиц составляют суть *дисперсионного анализа*. Его проводят различными методами: седиментации (осаждения), оптической микроскопии, турбидиметрическим и другими. Частицы дисперсной фазы могут иметь правильную форму, например, в эмульсиях, но большинство частиц имеет неправильную форму. В этих случаях пользуются средним размером или *эквивалентным* радиусом, то есть находят радиус сферических частиц, которые имеют тот же объем, поверхность, массу или скорость осаждения, что и частицы неправильной формы.

1.4. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Многообразие свойств дисперсных систем приводит к нескольким видам их классификации. В основу классификации могут быть положены размеры частиц, агрегатное состояние фаз, форма частиц дисперсной фазы – это все общие признаки, характерные для всех систем. Кроме общих признаков существуют и частные, справедливые не для всех систем. К ним относятся: классификация по характеру взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды, классификация по кинетическим свойствам фаз и др.

1.4.1. Классификация по дисперсности

Представим эту классификацию в виде табл. 1.1.

Таблица 1.1

ДИСПЕРСНОСТЬ			
Молекулярная	Высокая или ультрамикрогетерогенная	Микрогетерогенная	Грубая
$l=10^{-10}-10^{-9}$ м	$l=10^{-9}-10^{-7}$ м	$l=10^{-7}-10^{-5}$ м	$l>10^{-5}$ м
Истинные растворы – гомогенные системы, не имеющие поверхности раздела. $S_{уд} = 0$	Ультрамикрогетерогенные, наноили коллоидные системы с высоко-развитой поверхностью раздела. Золи: твердые золи, лиозоли, аэрозоли. $S_{уд} \approx 1000$ м ² /г	Микрогетерогенные системы с меньшей поверхностью раздела ($S_{уд} \approx 1$ м ² /г). Суспензии, эмульсии, пены, порошки, имеющие большое значение в химической, пищевой и других технологиях	Грубодисперсные – наиболее распространенные системы. Строительные материалы (песок, щебень, бетон); продукты питания – крупы, сахарный песок, растворы крахмала и т. д.
Изучаются в курсе физической химии	Изучаются в курсе "Поверхностные явления и дисперсные системы"		

1.4.2. Классификация по агрегатному состоянию фаз

Это наиболее общая классификация, основанная на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды. Три агрегатных состояния фаз (Т, Ж, Г) позволяют иметь девять типов дисперсных систем. Представим эту классификацию в виде таблицы и ограничимся несколькими примерами. Согласно этой классификации, дисперсные системы обозначаются дробью, числитель которой указывает на агрегатное состояние дисперсной фазы, а знаменатель – дисперсионной среды (табл.1.2). Например, дробь Т/Ж обозначается дисперсная система с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

Системы Г/Г могут также проявлять свойства гетерогенных систем благодаря флуктуациям плотности и концентрации, вызывающим появление неоднородности в системе, то есть гетерогенности.

Кроме простых дисперсных систем могут быть и сложные, содержащие две, три и более дисперсных фаз или дисперсионных

Таблица 1.2

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда		
	Т	Ж	Г
Т	Т/Т – твердые коллоидные растворы (горные породы, стройматериалы, сплавы, пластмассы, замороженное масло)	Т/Ж – золи ↔ гели (высокодисперсные), суспензии ↔ пасты (грубодисперсные)	Т/Г – пыль, дым, мука, порошки (аэрозоли)
Ж	Ж/Т – капиллярные системы (почва, живые клетки, адсорбенты, сыр, фрукты, овощи)	Ж/Ж – эмульсии (сырая нефть, латекс, молоко, масло, майонез, кремы)	Ж/Г – туман, облака, выхлопные газы (аэрозоли)
Г	Г/Т – пористые тела (адсорбенты, уголь, пемза, пенобетон, пенопласт, хлеб)	Г/Ж – пены, газовые эмульсии	Г/Г – гомогенные системы (нет поверхности раздела), дисперсная система отсутствует

сред. Например, система Т, Ж/Г содержит две дисперсные фазы и называется *смогом*. Изменение типа дисперсных систем может происходить в технологическом процессе. Так, при выпечке хлеба из муки система Т/Г (мука) превращается в систему Г/Т (хлеб).

1.4.3. Классификация по характеру межфазного взаимодействия (термодинамической устойчивости)

По степени взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды дисперсные системы делятся на два вида – *лиофильные* и *лиофобные*.

Для лиофильных систем характерно сильное межмолекулярное взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды. Это приводит к образованию сольватных оболочек вокруг частиц дисперсной фазы и снижению свободной поверхностной энергии. Поэтому они *термодинамически устойчивы* против агрегирования частиц и характеризуются самопроизвольным диспергированием. Леофильные системы рассматриваются подробно в гл. 8.

В лиофобных системах наблюдается слабое взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды. В них связи на границе раздела не скомпенсированы и имеется большой избыток свободной поверхностной энергии. Такие системы *термодинамически не-*

устойчивы и требуют дополнительной стабилизации. Именно такой тип систем является наиболее распространенным.

Кроме этих крайних состояний существует широкий спектр промежуточных состояний дисперсных систем.

1.4.4. Классификация по кинетическим свойствам дисперсной фазы

По данному признаку дисперсные системы можно разделить на два класса.

I класс – *свободнодисперсные (бесструктурные)* системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно передвигаться в дисперсионной среде.

II класс – *связнодисперсные (структурированные)* системы, где частицы связаны друг с другом, образуя пространственные сетки (структуры). В таких системах частицы дисперсной фазы не способны свободно перемещаться, а могут совершать только колебательные движения.

В свою очередь, оба класса классифицируют по дисперсности (по размерам частиц, размерам пор, и т. д.).

Любая из рассмотренных классификаций не является абсолютной, каждая имеет свои ограничения, но в то же время одна дополняет другую.

1.5. ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Для дисперсных систем характерны два признака: *гетерогенность* – это основная или *качественная* характеристика дисперсных систем, и *дисперсность* – дополнительная или *количественная* характеристика дисперсных систем.

Мерой качественной характеристики – *гетерогенности* может служить величина *удельной поверхностной энергии* $G_{\text{суд}}$, подобно тому, как мерой дисперсности является величина удельной поверхности $S_{\text{уд}}$. Чем сильнее фазы отличаются друг от друга в системе, тем сильнее выражена гетерогенность в ней и тем больше величина удельной поверхностной энергии. Отсутствие гетерогенности в системе равнозначно отсутствию удельной поверхностной энергии. Удельной поверхностной энергией для многих систем является величина поверхностного натяжения σ (п. 3.1.2).

Произведение величины удельной поверхностной энергии на площадь поверхности S дает общую поверхностную энергию G_S – новый вид энергии для дисперсных систем:

$$G_S = G_{\text{суд}} \cdot S \quad \text{или} \quad G_S = \sigma \cdot S. \quad (1.7)$$

Дисперсные системы имеют очень большую поверхность раздела и, следовательно, обладают огромным запасом свободной поверхностной энергии. Следствием большого избытка свободной поверхностной энергии в дисперсных системах является их *термодинамическая неустойчивость*. Они стремятся самопроизвольно ее уменьшить. Снижение поверхностной энергии может быть достигнуто двумя путями: за счет уменьшения удельной поверхностной энергии и за счет уменьшения поверхности раздела, то есть снижения дисперсности. Поэтому значительная часть дисперсных систем устойчива, как правило, лишь в присутствии специального вещества – *стабилизатора*.

Поверхностная энергия может превращаться в другие виды энергии, и эти превращения сопровождают возникновение различных *поверхностных явлений*, таких как *смачивание*, *адгезия*, *капиллярность*, *адсорбция*.

Необходимо отметить, что многие высокодисперсные системы, наряду с поверхностными свойствами, обладают и *молекулярно - кинетическими*, то есть свойствами, связанными с тепловым движением частиц (диффузия, осмос, броуновское движение). Эти свойства не являются специфическими для высокодисперсных систем, а характерны для всех систем, содержащих достаточно малые частицы, которые способны принимать участие в тепловом движении и, в первую очередь, для истинных растворов.

1.6. ДИСПЕРСНОСТЬ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВЕЩЕСТВ

Дисперсность или *раздробленность* вещества D , пропорциональная удельной поверхности, является самостоятельным *термодинамическим параметром* состояния системы, при изменении которого будут меняться другие равновесные свойства системы. Это означает, что система приобретает дополнительную степень свободы. Поэтому правило фаз Гиббса для дисперсной системы должно иметь дополнительный параметр и записываться следующим образом:

$$C = K - \Phi + 3,$$

где C – число степеней свободы;

K – число компонентов;

Φ – число фаз;

3 – число, включающее в себя, кроме переменных внешних параметров (давления и температуры) еще и дисперсность.

Дисперсность является одним из основных технологических параметров веществ и материалов во многих производственных

процессах. При выборе аппаратов в химической технологии обязательно учитываются дисперсионные характеристики системы, так как меняя дисперсность в системе, можно повлиять на растворимость вещества, на возможность переходить из одной фазы в другую, на температуру фазовых переходов, на способность вступать в химическую реакцию. Иными словами, дисперсность может повлиять на *реакционную способность веществ*.

В термодинамике, как известно, реакционная способность определяется энергией Гиббса ΔG . Связь между энергией Гиббса и дисперсностью в изотермических условиях можно получить с учетом уравнения Лапласа (3.137) в следующем виде:

$$\Delta G = V\Delta P = \pm \frac{2\sigma V}{r} = 4\sigma D, \quad (1.8)$$

где V – объем системы;

ΔP – изменение давления.

Из (1.8) следует, что реакционная способность пропорциональна кривизне поверхности $1/r$ или дисперсности D . Знаки "+" и "-" соответствуют положительной и отрицательной кривизне. Величина ΔG показывает насколько увеличилась энергия Гиббса в результате раздробленности дисперсной фазы. Приобретение системой дополнительной свободной энергии за счет искривления поверхности существенно влияет на интенсификацию различных процессов.

1.6.1. Процессы испарения-конденсации

Изменение энергии Гиббса при искривлении поверхности для процесса перехода вещества из конденсированной фазы в газообразную можно выразить через давление пара:

$$\Delta G = \int_{P_S}^P V \cdot dP = \int_{P_S}^P \frac{RT}{P} dP; \quad \Delta G = RT \ln P/P_S, \quad (1.9)$$

где R – газовая постоянная;

T – температура;

P – давление насыщенного пара над искривленной поверхностью;

P_S – давление насыщенного пара над плоской поверхностью.

Сопоставляя уравнения (1.8) и (1.9), получаем:

$$\ln \frac{P}{P_S} = \pm \frac{2\sigma V}{RT r}; \quad P = P_S e^{\pm \frac{2\sigma V}{RT r}}. \quad (1.10)$$

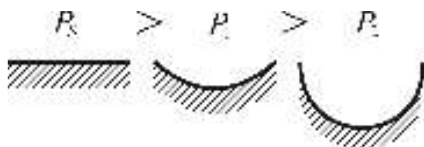


Рис. 1.4. Иллюстрация различия в давлениях насыщенного пара над ровной P_s и вогнутыми P_1 и P_2 поверхностями

Уравнение (1.10) называется уравнением Кельвина (Томсона) для сферических частиц. Из него следует, что при отрицательной кривизне поверхности $P < P_s$, то есть давление пара над этой поверхностью всегда будет меньше, чем над ровной поверхностью. Это означает, что в тонких

капиллярных трубках пар будет конденсироваться при меньших давлениях, чем на ровной поверхности. Данный эффект будет выражен тем сильнее, чем меньше радиус капилляра (рис. 1.4). Такое явление называется *капиллярной конденсацией* и широко используется на практике, а уравнение (1.10) часто называют *уравнением капиллярной конденсации*. Непременным условием капиллярной конденсации является смачивание конденсирующей жидкостью стенок капилляра и малые размеры капилляров ($r \leq 75 \text{ \AA}$). Капиллярная конденсация лежит в основе важного технологического процесса – *рекуперации*, который представляет собой возвращение газообразных продуктов производства, потерянных в технологическом цикле, вновь в производство. Для этого используют тонкопористые адсорбенты, на которых конденсируется газообразный продукт при значительно более низких давлениях, чем на поверхности. После конденсации продукт извлекается из адсорбента.

При положительной кривизне, как следует из уравнения (1.10), давление пара над искривленной поверхностью будет больше, чем над ровной, причем этот эффект проявляется сильнее с увеличением кривизны поверхности (уменьшением радиуса кривизны) (рис. 1.5). Это означает, что с выпуклой поверхности будет идти испарение жидкости, причем с поверхности мелких капель это испарение будет идти сильнее. В результате на крупных каплях будет происходить конденсация пара, испарившегося с поверхности мелких капель, то есть фактически будет наблюдаться рост крупных капель за счет мелких.

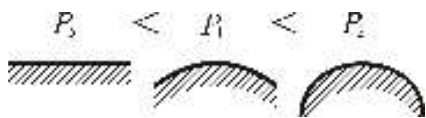


Рис. 1.5. Иллюстрация различия в давлениях насыщенного пара над ровной P_s и выпуклыми P_1 и P_2 поверхностями

Это явление получило название *изотермической перегонки*. С явлением изотермической перегонки связано много процессов в природе (образование сталактитов и сталагмитов, вторичных рудных месторождений).

1.6.2. Процессы растворения

Изменение энергий Гиббса при растворении, то есть для процесса фазового перехода твердое тело – жидкость, с учетом дисперсности, аналогично уравнению (1.9), можно выразить как

$$\Delta G = RT \ln \frac{x}{x_{\infty}}, \quad (1.11)$$

где x – растворимость вещества в дисперсном состоянии;

x_{∞} – растворимость в крупном состоянии.

Аналогично процессу испарения, имеем

$$\ln \frac{x}{x_{\infty}} = \pm \frac{2\sigma V}{RT r}. \quad (1.12)$$

Уравнение (1.12) является уравнением Кельвина (Томсона) для растворимости. Оно показывает, что растворимость растет с увеличением дисперсности и зависит от знака кривизны поверхности. Если тело имеет неправильную форму, то места с положительной кривизной будут растворяться, а с отрицательной – наращиваться. В результате тело приобретает форму, отвечающую равновесному состоянию.

1.6.3. Температуры фазовых переходов

С изменением дисперсности меняются температуры фазовых переходов, что широко используется на практике в порошковой металлургии, керамическом производстве. Как правило, температуры фазовых переходов снижаются с увеличением дисперсности, то есть с уменьшением размера частиц. Так, снижение температуры плавления вещества ΔT пропорционально дисперсности $1/r$, причем для тугоплавких веществ наблюдается более сильный эффект снижения температуры плавления с ростом дисперсности:

$$\Delta T = \frac{2\sigma V T_{\infty}}{\Delta H_{\text{ф.п}} r}, \quad (1.13)$$

где $\Delta T = T_{\infty} - T_D$;

$\Delta H_{\text{ф.п}}$ – теплота фазового перехода;

T_{∞} – температура плавления недиспергированного вещества;

T_D – температура плавления диспергированного вещества.

Полученные из диспергированных веществ материалы обладают повышенными структурно-механическими и прочностными свойствами.

1.6.4. Возможность вступления в химическую реакцию

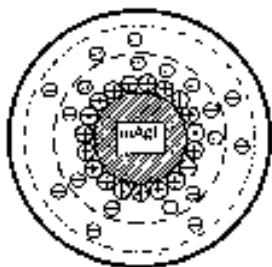
При диспергировании интенсифицируются не только физические, но и химические процессы (окисление, восстановление). Например, высокодисперсный порошок железа способен к самовозгоранию. Сахарная, мучная или цементная пыль легко воспламеняется, так как в них процессы окисления-горения идут очень быстро. Эти процессы нежелательны, но в то же время диспергирование топлива широко используют при работе двигателей внутреннего сгорания. Дисперсность влияет и на равновесие химических реакций, изменяя активности веществ, участвующих в реакции. Для химической реакции изменение энергии Гиббса за счет изменения дисперсности выразится уравнением, полученным на основе уравнения изотермы химической реакции:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{K_D}{K}, \quad (1.14)$$

где K_D – константа равновесия реакции, когда компоненты находятся в дисперсном состоянии;

K – константа равновесия для реагирующих веществ с невысокой дисперсностью.

Повышение дисперсности исходных или конечных веществ приводит к сдвигу равновесия химической реакции вправо или влево и к изменению константы равновесия, то есть дисперсность влияет на равновесие подобно изменению температуры или давления.



Промежуточное положение высокодисперсных систем между молекулярно-дисперсными гомогенными системами и грубодисперсными гетерогенными определяет два основных способа их образования – *диспергирование* и *конденсацию*. Эти два противоположных друг другу способа получения приводят к одной цели. *Диспергирование* – это измельчение, дробление, а *конденсация* – это ассоциация молекул в агрегаты из истинных растворов.

Диспергирование, например, происходит при сжигании топлива, в аппаратах массообмена, а конденсация самопроизвольно имеет место при кристаллизации, образовании тумана, выпаривании, в ректификационных колоннах.

Различные вещества специально переводят в дисперсное состояние для увеличения поверхности контакта между фазами при изготовлении реакционных смесей и, следовательно, для увеличения скоростей гетерогенных реакций. Кроме того, дисперсность, как было показано в гл. 1, является самостоятельным термодинамическим параметром и оказывает существенное влияние на реакционную способность веществ, их растворимость, температуры фазовых переходов и т. д. Диспергирование веществ позволяет также получать однородные материалы при составлении смесей, обеспечивает удобство расфасовки, дозировки и транспортировки. Именно поэтому широко наблюдается выпуск эмульсионных, аэрозольных и пастообразных смазок, кремов, пищевых продуктов, лекарственных веществ, ядохимикатов.

В процессе получения дисперсных систем образуются новые поверхности, которые требуют затрат энергии. В промышленности на получение дисперсных систем тратится около 5 % от общего

расхода энергии, а в отдельных случаях до $\frac{3}{4}$ всех производственных затрат (например, при производстве цемента). Поэтому энергетике диспергирования и конденсации уделяется особое внимание.

2.1. ДИСПЕРГИРОВАНИЕ

Энергозатраты при диспергировании лишь частично идут на увеличение поверхности и поверхностной энергии. В общем случае работа диспергирования состоит из двух частей: работы объемного деформирования тела W_d и работы образования новой поверхности W_n :

$$W = W_d + W_n. \quad (2.1)$$

Уравнение (2.1) называется уравнением Ребиндера.

Работа деформирования пропорциональна объему тела V :

$$W_d = KV, \quad (2.2)$$

где K – коэффициент пропорциональности; V – объем тела.

Работа образования поверхности пропорциональна увеличению поверхности ΔS с коэффициентом пропорциональности, равному энергии образования 1 ед. поверхности σ :

$$W_n = \sigma \Delta S. \quad (2.3)$$

В то же время, объем тела пропорционален кубу линейных размеров тела l : $V \approx l^3$; а $\Delta S \approx l^2$ – линейным размерам тела l в квадрате.

С учетом (2.2) и (2.3), полную работу диспергирования можно записать как

$$W = K_1 l^3 + K_2 \sigma l^2, \quad (2.4)$$

или

$$W = l^2 (K_1 l + K_2 \sigma). \quad (2.5)$$

При больших l можно пренебречь работой образования поверхности, и тогда полная работа

$$W = W_d \approx K_1 l^3. \quad (2.6)$$

Полная работа определяется только работой *деформирования* (*дробления*) тела, т. е. бесполезной работой, поскольку энергия при деформировании теряется безвозвратно.

При малых l можно пренебречь работой объемного деформирования, и полная работа будет определяться только работой образования новой поверхности и называется работой *измельчения* (полезной работой):

$$W = W_n \approx K_2 \sigma l^2. \quad (2.7)$$

При дроблении и измельчении материалы разрушаются по местам прочностных дефектов (трещин). Поэтому при измельчении прочность частиц возрастает, что используется для получения более прочных материалов. В связи с этим можно привести высказывание П. А. Ребиндера: "Путь к прочности материала лежит через его разрушение".

Для облегчения диспергирования материалов и снижения энергозатрат обычно используют специальные добавки, называемые *понижителями прочности*, составляющие $\sim 0,1$ % от массы измельчаемых веществ. Эффект снижения прочности твердых тел в присутствии понижителей прочности называется *эффектом Ребиндера*. С помощью этого эффекта можно снизить энергозатраты на получение дисперсных систем примерно наполовину. Действие добавок, представляющих из себя чаще всего поверхностно-активные вещества (ПАВ), сводится, прежде всего, к снижению поверхностного натяжения и уменьшению работы измельчения $W_{\text{п}}$. Кроме того, добавки, смачивая материал, помогают среде проникнуть в места дефектов твердого тела и, с помощью капиллярных сил, облегчают его разрушение.

Представим на рис. 2.1 симметричную трещину, в которой молекулы ПАВ в силу своих размеров не доходят до вершины. В вершине энергия σ_{02} повышена (рис. 2.2), и она будет стремиться самопроизвольно уменьшиться до σ_{12} при движения ПАВ к вершине. При этом возникает расклинивающее давление $\pi = -d\sigma/dy$, где dy – увеличение трещины, а $d\sigma$ – снижение поверхностного натяжения. Общая энергия системы при этом уменьшается, оставаясь высокой в глубине трещины.

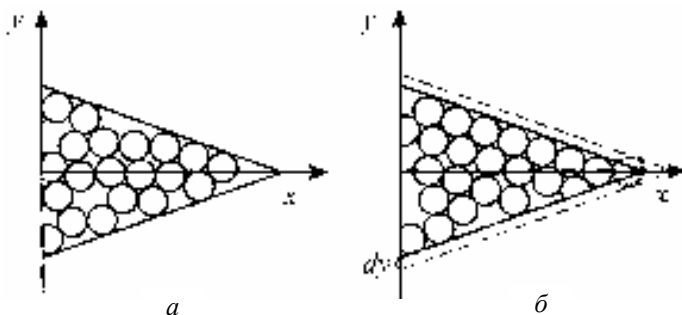


Рис. 2.1. Вертикальный разрез симметричной трещины, заполненной молекулами ПАВ:
а – до разрушения; б – начало разрушения

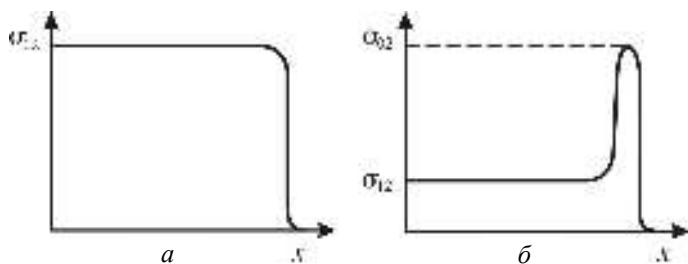


Рис. 2.2. Зависимость поверхностной энергии от глубины свободной (а) и заполненной (б) трещины

Добавки помогают не только разрушить материал, но и стабилизируют систему в дисперсном состоянии, так как, адсорбируясь на поверхности частиц, мешают их обратному слипанию. Действие понизителей прочности специфично, то есть для определенных поверхностей подходят одни и не подходят другие вещества. Например, для разрушения твердых металлов используют жидкие металлы, для монокристаллов – органические вещества, для твердых солей – расплавы солей, растворы ПАВ, воду и т. д.

Минимальный размер частиц, который можно получить методом диспергирования, соответствует микрогетерогенным системам. Для получения ультрамикрогетерогенных систем пользуются методом конденсации.

2.2. КОНДЕНСАЦИЯ

При конденсации необходимым условием образования новой фазы является зарождение ядер конденсации.

Различают *гетерогенную* и *гомогенную* конденсацию. При гетерогенной конденсации зарождение новой фазы идет на уже имеющихся поверхностях (стенках сосуда, посторонних веществах). Гомогенная конденсация идет на поверхности ядер или зародышей, возникающих в результате флуктуации плотности и концентрации в системе.

Чтобы возникшие центры или ядра конденсации не исчезали и в системе продолжалась конденсация, необходима дополнительная энергия. Для этого нужно создать пересыщение, перегрев или переохлаждение (метастабильное состояние системы).

Степень пересыщения γ выражается соотношением:

$$\gamma = \frac{P}{P_s} \quad \text{или} \quad \gamma = \frac{x}{x_\infty}, \quad (2.8)$$

где P – давление пересыщенного пара;

x – концентрация в пересыщенном растворе;

P_S – давление насыщенного пара;

x_∞ – концентрация в насыщенном растворе.

Для образования новой фазы необходима определенная степень пересыщения – *критическая* $\gamma_{кр}$. Например, при образовании облаков в атмосфере в присутствии промышленных выбросов $\gamma_{кр} \approx 1$. Если же нет дополнительных центров конденсации, то $\gamma_{кр} \approx 4$.

При $\gamma > \gamma_{кр}$ в системе идет конденсация (кристаллизация), при $\gamma < \gamma_{кр}$ идет испарение (растворение); если $\gamma = \gamma_{кр}$, то вероятность роста и исчезновения ядер конденсации (кристаллизации) одинакова. Связь степени пересыщения с размерами частиц можно видеть из уравнения Кельвина (Томсона):

$$\ln \gamma = \ln \frac{P}{P_S} = \frac{2\sigma V}{RT r}. \quad (2.9)$$

Из (2.9) следует, что для образования мелких частиц (r – мало) нужно большое пересыщение γ . Для более крупных частиц оно меньше.

Количественное описание гетерогенной конденсации дает очень громоздкие выводы, поэтому рассмотрим количественные закономерности только для гомогенной конденсации.

2.2.1. Термодинамические соотношения при гомогенной конденсации

Процесс выделения новой фазы из гомогенной системы, находящейся в метастабильном состоянии, протекает в том случае, если энергия Гиббса в новой стабильной фазе G_2 будет меньше, чем в старой метастабильной фазе G_1 , то есть $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$. Этот энергетически выгодный процесс протекает через стадию, требующую затраты энергии. Такой стадией является образование новой поверхности.

В общем случае энергия Гиббса при образовании зародышей конденсации имеет две основные составляющие – объемную ΔG_V и поверхностную ΔG_S :

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S. \quad (2.10)$$

Объемная или химическая составляющая, характеризует степень отклонения метастабильного состояния от стабильного. Она представляет собой энергетически выгодную работу переноса вещества из парообразного состояния в конденсированное, и для

1 моля вещества может быть выражена через давление пара над искривленной P и ровной P_s поверхностями:

$$\Delta G_V = -RT \ln P/P_s, \quad (2.11)$$

с учетом (2.9),

$$\Delta G_V = -RT \ln \gamma, \quad (2.12)$$

или

$$\Delta G_V = -\frac{2\sigma V}{r}. \quad (2.13)$$

Если зародыш состоит из n молей и имеет объем V с радиусом r , то химическая составляющая для этого объема

$$\Delta G_V = -\frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3,$$

или

$$\Delta G_V = -\frac{8}{3} \sigma \pi r^2. \quad (2.14)$$

Поверхностная составляющая ΔG_S определяется поверхностной энергией образующихся зародышей, которая выступает как потенциальный барьер конденсации. В случае сферических зародышей эта составляющая

$$\Delta G_S = \sigma S = 4\pi r^2 \sigma. \quad (2.15)$$

Подставим (2.13) и (2.15) в уравнение (2.10):

$$\Delta G = -\frac{8}{3} \sigma \pi r^2 + 4\pi r^2 \sigma. \quad (2.16)$$

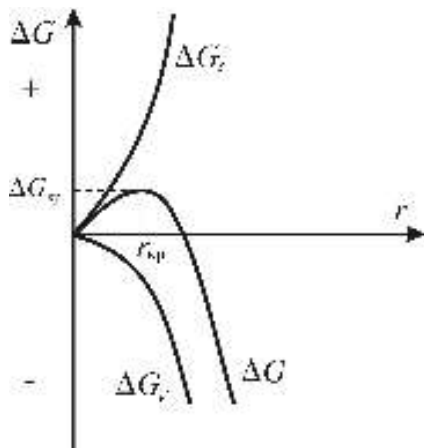


Рис. 2.3. Зависимости объемной ΔG_V и поверхностной ΔG_S составляющих энергии Гиббса ΔG при образовании зародышей конденсации от их размеров r

Из (2.16) следует, что у объемной и поверхностной составляющих свободной энергии знаки противоположны и изменяются они по-разному, в зависимости от размера зародыша. Поэтому общая величина энергии Гиббса и, следовательно, образование новой фазы в условиях пересыщения зависит от соотношения величины объемной и поверхностной составляющих. Можно строго показать, что на кривой $\Delta G=f(r)$ появляется максимум, соответствующий *критической энергии Гиббса* $\Delta G_{кр}$ и *критическому размеру* зародыша.

дыша $r_{кр}$ (рис. 2.3), причем выражение для $r_{кр}$ совпадает с уравнением Кельвина (Томсона) (2.17) при достижении $\gamma_{кр}$:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma V}{RT \ln \gamma_{кр}}. \quad (2.17)$$

Для энергии Гиббса в критическом состоянии из (2.16) имеем:

$$\begin{aligned} \Delta G_{кр} &= 4\pi r_{кр}^2 \left(\sigma - \frac{2}{3} \sigma \right), \\ \Delta G_{кр} &= \frac{1}{3} \sigma S_{кр}, \\ \Delta G_{кр} &= \frac{1}{3} \Delta G_{S_{кр}}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Из (2.18) следует, что свободная энергия Гиббса при образовании зародышей в гомогенной конденсации для критического состояния составляет 1/3 поверхностной энергии зародыша, а 2/3 этой энергии приходится на долю объемной составляющей.

При $r < r_{кр}$, где ΔG увеличивается, зародыши самопроизвольно не растут, а растворяются, поскольку работа, необходимая для образования их поверхности растет быстрее, чем энергия при фазовом переходе. При $r > r_{кр}$, ΔG уменьшается, идет самопроизвольный рост зародышей, то есть, чем больше размер зародыша, тем в большей мере выигрыш энергии при фазовом переходе компенсирует работу увеличения поверхности зародыша.

Найдем зависимость $\Delta G_{кр}$ от степени пересыщения $\gamma_{кр}$, подставив $r_{кр}$ из (2.17) в (2.18):

$$\Delta G_{кр} = \frac{1}{3} \sigma 4\pi \left(\frac{2\sigma V}{RT \ln \gamma_{кр}} \right)^2, \quad (2.19)$$

или

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi \sigma^3 V^2}{3(RT)^2 \ln^2 \gamma_{кр}}. \quad (2.20)$$

Из уравнения (2.20) следует, что чем выше степень пересыщения $\gamma_{кр}$, тем меньше $\Delta G_{кр}$, и тем меньше, согласно (2.17), $r_{кр}$. Это означает, что максимум кривой на рис. 2.3 будет ближе к началу координат. Если $\gamma_{кр}$ уменьшится, то $r_{кр}$ и $\Delta G_{кр}$ возрастут, и положение максимума отодвинется вправо.

Уменьшению $\Delta G_{кр}$ способствует также снижение поверхностного натяжения. Например, появление заряда на поверхности зародыша снижает поверхностное натяжение, поэтому зародыши, несущие заряд, образуются при меньших степенях пересыщения.

2.2.2. Кинетические закономерности при гомогенной конденсации

Образование новой фазы с кинетической точки зрения протекает в две стадии: образование зародышей (скорость v_1) и рост зародышей (скорость v_2). В свою очередь, каждая из них включает два процесса: возникновение центров конденсации (скорость J_1) и доставку вещества к центрам конденсации (скорость J_2).

Скорость возникновения центров конденсации пропорциональна на вероятности их зарождения:

$$J_1 = A_1 \cdot e^{-\frac{\Delta G_1}{RT}}, \quad (2.21)$$

где ΔG_1 – свободная энергия образования зародыша;

A_1 – константа.

Скорость доставки вещества J_2 пропорциональна скорости "выживания" возникших центров:

$$J_2 = A_2 \cdot e^{-\frac{E_\eta}{RT}}, \quad (2.22)$$

где E_η – энергия активации вязкого течения;

A_2 – константа.

Поскольку эти процессы последовательные, их вероятности перемножаются:

$$v_1 = J_1 J_2 = A_1 A_2 e^{-\frac{\Delta G_1 + E_\eta}{RT}}. \quad (2.23)$$

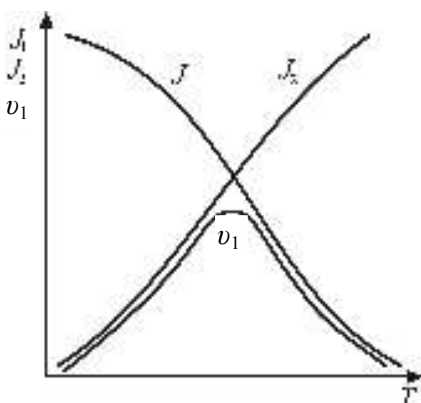


Рис. 2.4. Зависимости от температуры скоростей возникновения центров конденсации J_1 , доставки вещества к центрам J_2 и общей скорости образования центров конденсации v_1

Уравнение (2.23) выражает общую скорость образования центров конденсации. Анализ уравнения (2.23) показывает, что при переохлаждении увеличивается E_η и скорость доставки J_2 уменьшается. В то же время скорость возникновения центров J_1 возрастает, так как увеличивается степень пересыщения γ и уменьшается r и ΔG . Представим на графике (рис. 2.4) зависимость J_1 , J_2 и v_1 от температуры.

Из рис. 2.4 следует, что кривая $v_1 = f(T)$, то есть общая скорость первой стадии, проходит через максимум и оказывается меньше скоростей ее составляющих.

Вторая стадия – рост зародышей также состоит из двух процессов: возникновение двухмерных зародышей и образование новых слоев, то есть доставка вещества к двухмерным зародышам. Уравнение для скорости роста зародышей v_2 аналогично уравнению для v_1 в первой стадии:

$$v_2 = B e^{-\frac{\Delta G_2 + E_\eta}{RT}}, \quad (2.24)$$

где B – константа;

ΔG_2 – энергия образования двухмерных зародышей.

Зависимость $v_2=f(T)$ представляет из себя также кривую с максимумом.

Для анализа всей кинетики в системе на один график наносят две кривые $v_1=f(T)$ и $v_2=f(T)$ – температурные зависимости скоростей образования центров конденсации и скоростей их роста. Соотношение между величинами скоростей и их взаимное расположение определяет характер конденсации в системе.

В общем случае максимумы на кривых не совпадают (рис. 2.5). По обе стороны от кривых находятся метастабильные состояния, в которых конденсация невозможна. В зоне I – *низкотемпературной*, зародыши образуются, но не растут ($v_1 \neq 0$, $v_2 = 0$), так как в этих условиях вязкость системы велика и вещество не доставляется к центрам конденсации. В зоне II – *высокотемпературной*, зародыши не образуются, хотя могут расти центры конденсации ($v_1 = 0$, $v_2 \neq 0$).

В области перекрытия кривых никаких препятствий для конденсации нет. Воздействуя на скорость образования зародышей и на их рост, то есть изменяя соотношение между v_1 и v_2 , можно управлять степенью дисперсности в системе. Например, при T_1 скорость v_1 – велика, а v_2 – мала. Следовательно, получается большое число мелких частиц. Если скорость v_1 меньше, чем v_2 , то возникает небольшое число крупных частиц (температура T_2). Для малорастворимых веществ, где пресыщение велико и $v_1 > v_2$, получаются высокодисперсные системы. Для большой раство-

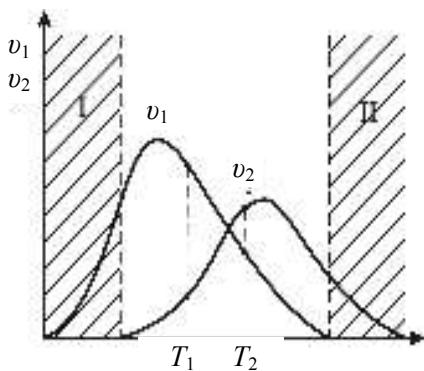


Рис. 2.5. Температурные зависимости скоростей образования v_1 и роста v_2 зародышей при гомогенной конденсации

римости, когда пресыщение мало и $v_1 < v_2$, получаются системы с большими размерами частиц.

Рассмотренные процессы возникновения и роста зародышей новых фаз лежат в основе конденсационных методов получения дисперсных систем. Их образование возможно, если соблюдается определенное соотношение между v_1 и v_2 , а также существуют факторы, препятствующие агрегированию частиц. Конденсационными методами можно получать дисперсные системы с различным размером частиц, в том числе и наносистемы. При этом расход энергии для получения высокодисперсных систем в десятки и даже сотни раз меньше, по сравнению с методом диспергирования.

2.3. Лабораторная работа № 1

"ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ"

Цель
работы

Изучение основных методов получения и стабилизации лиофобных дисперсных систем. Определение заряда частиц и составление формул мицелл; наблюдение явления опалесценции в золях.

Для получения дисперсной системы необходимо выполнение ряда условий. Прежде всего нужно обеспечить определенную степень дисперсности вещества. Степень дисперсности n – это отношение линейных размеров частиц в исходной системе l к размерам частиц в диспергированной системе l_D ($n = l / l_D$). Размеры частиц в дисперсной системе могут превышать размеры молекул в несколько сотен и тысяч раз. Они находятся в пределах от 10^{-9} до 10^{-5} м (см. гл. 1, рис. 1.1). Дисперсность зависит от метода получения и свойств дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Мерой измельченности или дисперсности вещества является его *удельная поверхность* $S_{уд}$, представляющая собой поверхность 1 единицы объема или массы дисперсной фазы:

$$S_{уд} = \frac{S}{V} \quad \text{или} \quad S_{уд} = \frac{S}{m}, \quad (2.25)$$

где S – поверхность всех частиц, $\text{м}^2/\text{м}^3$;

$V(m)$ – объем (масса) всех частиц, $\text{м}^3/\text{кг}$.

Она рассчитывается по простым формулам (1.4) и (1.5).

В связи с тем, что частицы в дисперсных системах имеют поверхность, причем высокоразвитую, вся система приобретает особые свойства, отличные от однородных систем. Эти свойства свя-

заны с большим избытком свободной поверхностной энергии G_s , зависящей от *гетерогенности* в системе (величины поверхностного натяжения) и от *величины поверхности раздела* S : $G_s = \sigma \cdot S$ (подглава 1.5). Поэтому основным свойством большинства дисперсных систем является их принципиальная *термодинамическая неустойчивость*, как и любых систем, обладающих избытком энергии. В них самопроизвольно протекают процессы, направленные на снижение поверхностной энергии путем уменьшения поверхности раздела. Для своего существования дисперсные системы требуют стабилизации.

Стабилизатором может быть вещество, специально вводимое в систему (ПАВ, ВМС и др.), или компонент системы, находящийся в ней в избытке. Часто стабилизатор образуется в процессе синтеза. Ионы стабилизатора адсорбируются на поверхности частиц и предупреждают их слипание друг с другом. В противном случае устойчивый размер частиц не сохраняется, они укрупняются, что приводит к разрушению дисперсной системы.

Такими термодинамически неустойчивыми к агрегации являются *лиофобные* дисперсные системы. В отличие от них небольшой класс термодинамически равновесных *лиофильных* систем не нуждается в дополнительной стабилизации, так как они обладают малым значением межфазной поверхностной энергии, и для них характерно самопроизвольное образование. Свойства лиофильных систем описаны в гл. 8. В данном разделе рассматриваются условия получения только лиофобных дисперсных систем.

2.3.1. Методы получения дисперсных систем

Все методы получения дисперсных систем можно представить в виде схемы (рис. 2.6).

Диспергирование

Методы получения дисперсных систем, основанные на раздроблении (диспергировании) различных веществ, делятся на *механические, ультразвуковые, электрические, химические (пептизация)* (рис. 2.6).

Механическое диспергирование веществ постоянно имеет место в природе. Часто оно происходит в результате обвалов, выветривания горных пород, за счет работы воды, ледников. Для проведения этого процесса в промышленности применяют различные типы *шаровых и коллоидных мельниц*. Шаровые мельницы представляют

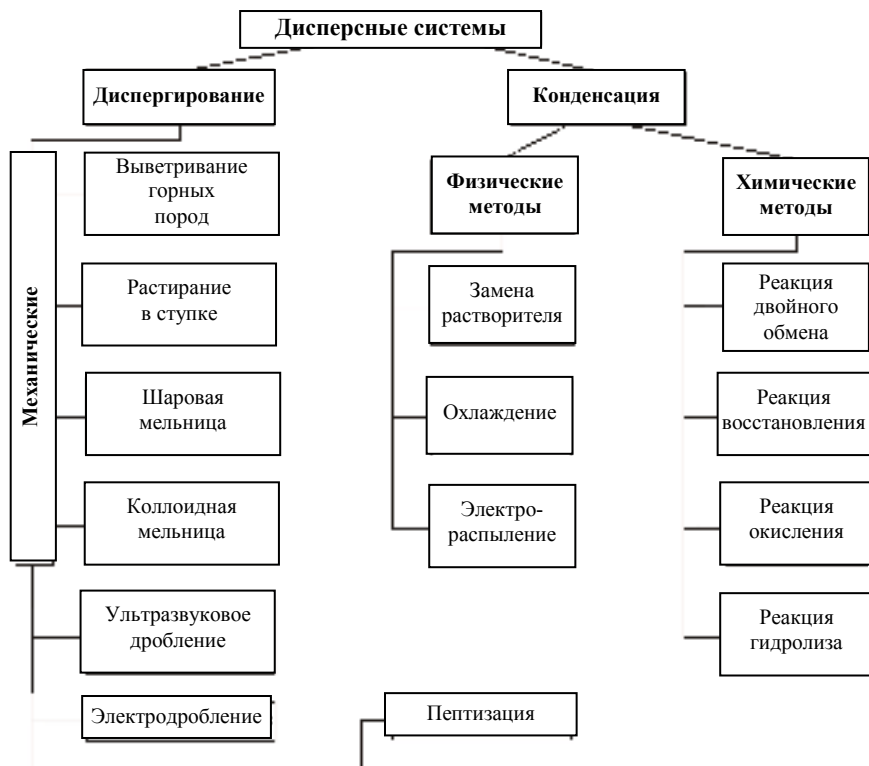


Рис. 2.6. Методы получения лиофобных дисперсных систем

собой полый барабан, наполненный шарами, которые при вращении падают, перекатываются и ударяются о материал, разрушая его. Шаровые мельницы обеспечивают получение лишь грубого размол ($l \approx 10^{-4}$ м). Более тонкий размол (до 10^{-7} м) и за более короткое время достигается при работе коллоидных мельниц. Существуют различные конструкции таких мельниц, действующие по принципу удара, вибрации, трения с большой скоростью вращения ротора (до 15000 мин^{-1}). В коллоидных мельницах размалывают порошок, прошедший предварительный размол в шаровой мельнице. Так, на размол какао требуется 6–7 суток в шаровой мельнице и 15–20 минут в коллоидной. Коллоидные мельницы применяют для дробления крахмала, сахара, кофе, графита, химических реактивов и т. д. Основное их преимущество состоит в том, что процесс осуществляется быстро и обеспечивает высокую степень дисперсности вещества.

При измельчении в систему часто вводят небольшие добавки различных веществ, которые облегчают процесс диспергирования. Такими веществами являются вода, сахар, мочевины, соли, щелочи, снижающие поверхностное натяжение и, следовательно, общую работу диспергирования, так как при искусственном проведении процесса измельчения затрачиваемая работа $W_{\text{п}}$ пропорциональна общей энергии G_S и, следовательно, величине образующейся поверхности (подглава 2.1):

$$W_{\text{п}} = K \cdot G_S = \sigma \cdot \Delta S, \quad (2.26)$$

где G_S – свободная энергия образующейся поверхности;

K – коэффициент, зависящий от природы вещества, среды, метода дробления;

σ – поверхностное натяжение или энергия образования 1 ед. поверхности;

ΔS – увеличение поверхности.

Эффект *адсорбционного понижения прочности материалов* был открыт П. А. Ребиндером и называется его именем. Он состоит в том, что разрушение тел идет по микротрещинам (дефектам), которые имеются в слабых местах кристаллической решетки, а развитие микротрещины под действием силы идет легче при адсорбции различных веществ из среды. Общее снижение работы диспергирования зависит, не только от степени снижения σ , но и от наличия дефектов в теле и условий проведения процесса. Сама по себе среда не разрушает поверхность тел, а лишь помогает разрушению. В этом отличие этого процесса от коррозии, которая разрушает тело без нагрузки. *Эффект Ребиндера* широко используется в промышленности. Например, измельчение руды всегда проводят в водной среде в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Качество обработки деталей на станках в присутствии эмульсии ПАВ резко повышается, увеличивается срок службы металлорежущего инструмента и снижаются энергозатраты на проведение процесса.

Ультразвуковое диспергирование с частотой 10^4 – 10^6 Гц применяют для дробления жидких и твердых непрочных тел (мел, графит). Под влиянием ультразвука в системе возникают локальные сжатия и расширения вещества, которые разрушающим образом действуют на систему. Этот метод широко используют для получения *эмульсий*.

Образование эмульсий происходит при диспергировании двух взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей.

Самопроизвольное слияние капель эмульсий носит название *коалесценции*, а стабилизаторы системы называются в данном случае *эмульгаторами*. Принято условно называть полярную фазу эмульсии – “водой”, а неполярную – “маслом”. В связи с этим различают два типа эмульсий: “*прямые*” – масло в воде (М/В) и “*обратные*” – вода в масле (В/М). Прямые эмульсии хорошо смешиваются с водой, имеют большую электропроводность. Обратные эмульсии обладают противоположными свойствами. Свойства эмульсий рассмотрены в главе 10.

Электрический метод или *электродробление* используют, например, для получения золей металлов (Pt, Au). В этом методе создается вольтова дуга между электродами из диспергируемого металла, помещенными в воду или другой растворитель. Металл электродов расплывается при высокой температуре и конденсируется в растворителе с образованием золя. Вся система при этом охлаждается.

Химическое диспергирование называется *пептизацией* и применяется для свежеприготовленного осадка. Она состоит в промывании осадка водой и переводе его в раствор за счет удаления избытка электролита, вызвавшего образование осадка. Старые осадки не поддаются химическому диспергированию.

Конденсация

В отличие от *метода диспергирования*, основанного на измельчении крупных частиц, *конденсационный метод* связан с агрегацией молекул в более крупные частицы. В основе этого метода лежат процессы возникновения и роста зародышей новых фаз (подглава 2.2). Условия возникновения зародышей новой фазы создаются в метастабильных системах, где имеются местные пересыщения. Метастабильные состояния в системе, приводящие к местным пересыщениям, могут быть созданы различными методами (рис. 2.6).

Физические методы связаны с изменением природы среды или условий (температуры, давления) существования раствора таким образом, чтобы вещество из растворимого становилось *нерастворимым*. К физическим методам относятся: замена растворителя, собственно конденсация при охлаждении, электрораспыление в дуге постоянного или переменного тока. Так, при резком охлаждении воздуха и конденсации водяных паров образуется туман в природе. Наиболее распространен метод замены растворителя. Раствор какого-либо вещества добавляют в жидкость, в которой это вещество нерастворимо. Получается пересыщенный раствор, и идет конденсация молекул в частицы.

Электрораспыление в дуге постоянного тока носит название метода Бредига, а в дуге переменного тока – метода Сведберга. Эти методы в равной мере можно отнести и к диспергированию.

Химические методы основаны на различных химических реакциях, приводящих к образованию *труднорастворимых* или *летучих* продуктов. Уже небольшие концентрации таких веществ отвечают значительному пересыщению раствора. Практически наиболее высокодисперсные системы образуются при смешении концентрированного раствора одного вещества с разбавленным раствором другого. Высокая концентрация одного обеспечивает большое пересыщение и большую скорость возникновения зародышей, а малая концентрация другого ограничивает скорость их роста. Кроме того, избыток одного из веществ выполняет роль стабилизатора. Типичными реакциями, используемыми для получения дисперсных систем, являются реакции *восстановления, окисления, гидролиза, обмена* и другие.

Такие процессы широко распространены в природе и различных технологиях. Например, реакции восстановления золота и серебра из их солей лежат в основе получения золотых металлов. Окислительные процессы постоянно протекают в земной коре. Реакции гидролиза солей металлов приводят к получению коллоидных гидроксидов, которые широко используют для очистки сточных вод, благодаря их высокой адсорбционной способности. Обменные реакции приводят к образованию высокодисперсных систем, но они не должны содержать большого избытка электролита, приводящего к слипанию (*коагуляции*) частиц. Для повышения устойчивости таких систем необходимо проводить их очистку, применяя мембранные методы (*диализ, электродиализ, ультрафильтрацию* и др.). Эти методы основаны на способности крупных частиц дисперсной фазы не проходить через полупроницаемую перегородку.

Реакции с выделением углекислого газа лежат в основе изготовления хлебопекарного и кондитерского теста, образования пемз и туфов, получения микропористой резины, пен для огнетушителей, а также таких строительных материалов, как пенопласты и пенобетоны.

2.3.2. Строение мицеллы

Устойчивость дисперсной системы в большинстве случаев обеспечивает возникающий на поверхности зародышей (ядер) *двойной электрический слой* (ДЭС). Ядро вместе с ДЭС называется *мицеллой*. Ядро представляет собой агрегат, состоящий из большо-

го числа атомов или молекул. Так, ядро мицеллы золя золота состоит из m атомов золота, то есть $[mAu]$, а ядро гидроксида железа состоит из m молекул $Fe(OH)_3$, то есть $[m Fe(OH)_3]$. Число атомов или молекул, образующих ядро мицеллы, может колебаться от сотен до миллионов и зависит от размеров ядра. ДЭС образуется, в основном, за счет адсорбции определенных ионов из раствора. Адсорбция ионов из раствора на поверхности ядра подчиняется правилу Фаянса.

На поверхности ядра мицеллы адсорбируются из раствора преимущественно те ионы, которые в растворе содержатся в избытке и входят в кристаллическую решетку вещества, образующего ядро.

Если, например, небольшими порциями добавлять водный раствор $AgNO_3$ к водному раствору KI (избыток), то на поверхности ядер $[mAgI]$ из пяти сортов гидратированных ионов NO_3^- , K^+ , I^- , H^+ , OH^- , содержащихся в растворе, преимущественно будут адсорбироваться ионы йода I^- , так как они входят в ядро.

Ионы, дающие поверхности ядра заряд, называются *потенциалопределяющими*. Они образуют внутреннюю обкладку ДЭС, их количество обозначают n . Роль внешней обкладки играют противоионы, которые распределяются по двум слоям: часть противоионов переходит в *диффузный слой* (x), а оставшаяся часть ($n-x$) вместе с потенциалопределяющими ионами образует *адсорбционный* или *плотный* слой. Ядро с плотным слоем называют *частицей*. Она заряжена, а мицелла включает в себя еще диффузный слой противоионов и является электронеutralной.

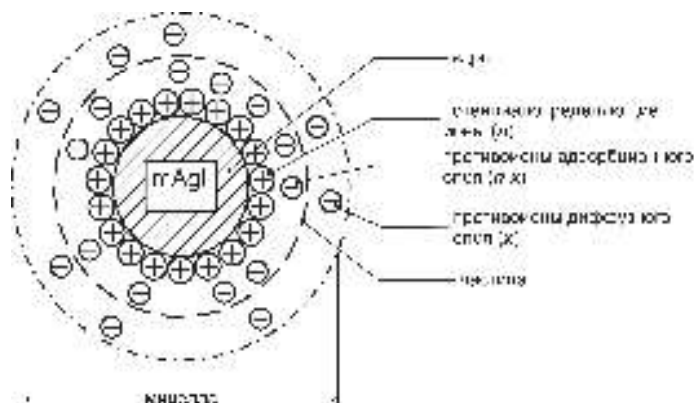
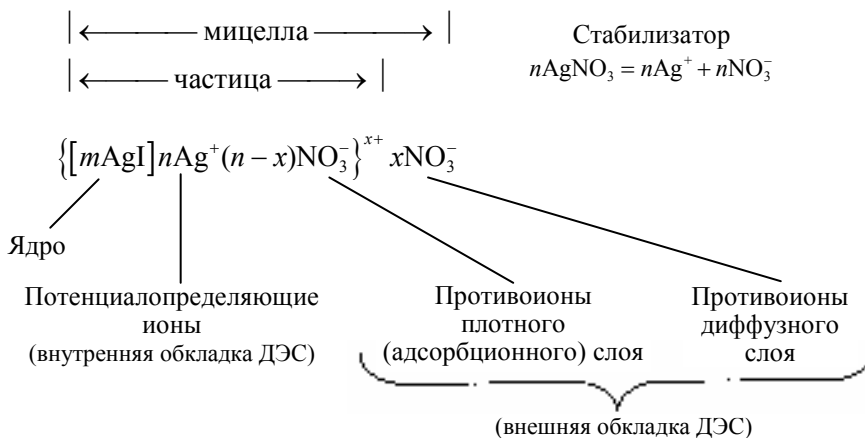


Рис. 2.7. Схема строения мицеллы золя иодистого серебра

Строение мицеллы принято изображать в виде схемы и в виде формулы. Более подробно о строении мицелл и ДЭС см. в главе 4. Рассмотрим мицеллу золя йодистого серебра при избытке AgNO_3 (рис. 2.7).

Формула мицеллы имеет вид:



Если заряды ионов внутренней и внешней обкладки различны, то в формуле нужно поставить коэффициенты, уравнивающие эти заряды. Формулы мицелл являются только качественными. Они позволяют судить о структуре поверхностных слоев, но не пригодны для количественной характеристики состава мицелл. Существование мицелл в дисперсных системах приводит к тому, что состав дисперсионной среды вдали и вблизи частиц различается. Если, например, диффузный слой содержит ионы H^+ , то при фильтровании суспензий эти ионы уходят вместе с частицами. В результате возникает повышенная концентрация ионов H^+ в осадке по сравнению с фильтратом. Это явление получило название *суспензионного эффекта*.

Образование ДЭС в присутствии электролита – стабилизатора обеспечивает электростатический фактор устойчивости дисперсной системе, который усиливается с ростом потенциала поверхности и толщины ДЭС. Он очень чувствителен к действию электролитов и характерен для систем с полярными, особенно водными средами, создающими условия для диссоциации. Наряду с электростатическим, в дисперсных схемах возможно проявление и других факторов стабилизации.

2.3.3. Опалесценция

При боковом освещении в высокодисперсных системах наблюдается свечение, называемое *опалесценцией*. Расходящийся луч света получил название *конуса Тиндала*, по имени ученого, подробно изучившего это явление. Опалесценция обусловлена рассеянием светового потока, происходящим лишь в том случае, если размер частиц настолько мал, что сравним с длиной волны падающего света. Интенсивность рассеянного света описывается уравнением Релея:

$$I_p = \frac{24 \cdot \pi^3 \cdot V^2 \cdot \nu}{\lambda^4} \cdot \left[\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2 \cdot n_0^2} \right]^2 \cdot I_0, \quad (2.27)$$

где I_0 и I_p – интенсивности падающего и рассеянного света;

V – объем частиц;

ν – частичная концентрация золя;

λ – длина волны падающего света в вакууме;

n_1 и n_0 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Оптические свойства подробно описаны в главе 6.

2.3.4. Содержание работы

1. Получить золь физическим способом по методу конденсации (замена растворителя).

2. Получить золь химическим способом по методу конденсации с помощью реакции двойного обмена (2 случая). Определить заряд частиц. Составить формулы мицелл.

3. Получить золь химическим способом по реакции восстановления. Определить заряд частиц. Составить формулу мицеллы.

4. Получить золь методом химического диспергирования (пептизацией) и конденсацией. Определить заряд частиц.

5. Получить эмульсию физическим способом по методу диспергирования. Определить тип эмульсии. Проверить обращение фаз.

2.3.5. Методика проведения эксперимента и обработка результатов (по заданию)

Получение золя серы
методом замены растворителя

Сера практически не растворима в воде. Поэтому вливанием неводного раствора серы в воду при сильном перемешивании может быть получен "белый" золь серы. Роль стабилизатора играют продукты окисления и ничтожные примеси. Устойчивый золь серы

получается с использованием сероводорода. Стабилизатором частиц в этом случае являются продукты окисления H_2S , в частности пентатионовая кислота $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$.

В коническую колбу с 20 мл дистиллированной воды приливают по каплям 5 мл насыщенного раствора серы в этиловом спирте. При замене растворителя образуются мельчайшие частицы серы, взвешенные в воде. Наблюдают окраску полученного золя в проходящем свете и при боковом освещении. Устанавливают, дает ли золь конус Тиндаля.

Получение золя канифоли методом замены растворителя

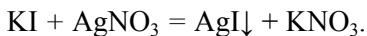
Канифоль практически не растворима в воде. При замене растворителя (спирта) на воду, образуется "белый" золь, который в проходящем свете окрашен в оранжевый свет, а при боковом освещении дает голубую окраску. Стабилизатором этого золя являются продукты окисления канифоли и содержащихся в ней примесей. Строение мицелл в таком золе известно недостаточно.

В коническую колбу с 50 мл дистиллированной воды приливают по каплям 5 мл 2 %-ного спиртового раствора канифоли и встряхивают. Наблюдают окраску золя в проходящем свете и при боковом освещении. Устанавливают, дает ли золь конус Тиндаля. Для этого наливают его в кювету с плоскопараллельными стенками и наблюдают, появляется ли опалесценция при пропускании сквозь кювету светового луча. Для сравнения тот же опыт проделывают с дистиллированной водой или истинным раствором.

Получение зелей иодида серебра с помощью реакции обмена

В основе метода лежит получение труднорастворимого соединения AgI . Для получения золя необходимо наличие стабилизатора в системе. Золь может образоваться только при наличии в системе стабилизатора, роль которого выполняет один из исходных реагентов, взятый в избытке. При эквивалентном соотношении растворов исходных солей золь не образуется, а выпадает осадок.

В коническую колбу из бюретки наливают 10 мл 0,005 н раствора иодида калия и медленно, по каплям, при интенсивном перемешивании, приливают из другой бюретки 0,005 н раствор нитрата серебра. При достижении эквивалентных количеств реагирующих веществ в колбе образуется желто-зеленый хлопьевидный осадок иодида серебра:



Отмечают количество раствора азотнокислого серебра, отвечающего точке эквивалентности.

В другую колбу к 10 мл того же раствора KI добавляют раствор AgNO_3 на 2 мл меньше установленного эквивалентного объема. В третью колбу к 10 мл раствора KI при перемешивании быстро приливают объем раствора AgNO_3 на 2 мл больше эквивалентного. Во второй и третьей колбах получают золи (отмечают наличие или отсутствие осадка). Наблюдают окраску полученных во второй и третьей колбах золей в проходящем свете и при боковом освещении. Устанавливают, дает ли золь конус Тиндаля.

Для определения заряда частиц дисперсной фазы полученный золь наливают в U-образный сосуд и опускают в каждое колено электроды, подключенные к источнику постоянного тока. Включают ток и наблюдают помутнение вблизи положительного или отрицательного электрода. Скопление частиц у положительного электрода свидетельствует об их отрицательном заряде. При положительном заряде частиц такое скопление можно легко заметить вблизи отрицательного электрода.

Получение золя диоксида марганца реакцией восстановления

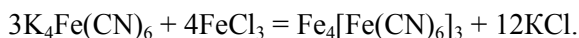
При добавлении тиосульфата натрия к раствору перманганата калия последний восстанавливается до диоксида марганца. Реакция протекает по уравнению



В присутствии избытка перманганата образуется золь диоксида марганца. Синтез выполняется следующим образом: 1 мл 1,5 %-ного раствора KMnO_4 помещают в колбу и разбавляют водой до 50 мл. В разбавленный раствор вводят по каплям 0,5–1,0 мл 1 %-ного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Образуется вишнево-красный золь диоксида марганца. Проверяют, дает ли золь конус Тиндаля. Определяют заряд частиц. Записывают формулу мицеллы, считая стабилизатором KMnO_4 .

Получение золя берлинской лазури двумя методами *Метод конденсации*

При смешении раствора хлорида железа и ферроцианида калия $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ получается темно-синий золь берлинской лазури:



Реакцию проводят следующим образом: к 5 мл 0,1 %-ного раствора $K_4Fe(CN)_6$ приливают по каплям 0,05 н раствор хлорного железа. Проверяют, дает ли золь конус Тиндала. Определяют заряд частиц.

В отчете записывают формулу мицеллы, считая стабилизатором одно из исходных веществ.

Метод диспергирования (пептизация)

К 10 мл 20 %-ного раствора желтой кровяной соли $K_4Fe(CN)_6$ добавляют 3–5 капель 2 н раствора хлорного железа. Не перемешивать! Выпавший осадок берлинской лазури быстро переходит в состояние осадка (геля). Жидкость над гелем осторожно сливают и небольшое количество геля переносят шпателем в стакан с 40–50 мл дистиллированной воды. Гель самопроизвольно пептизируется с образованием темно-синего золя берлинской лазури. Определяют заряд частиц. Записывают формулу мицеллы.

Получение эмульсии и определение ее типа

Тип эмульсии, образующейся при механическом диспергировании жидкостей, зависит от соотношения объемов фаз. Жидкость, содержащаяся в большем объеме, обычно становится дисперсионной средой. При равном объемном содержании двух жидкостей возникают эмульсии обоих типов, но "выживает" та, которая имеет более высокую устойчивость и определяется природой эмульгатора. Щелочные соли жирных кислот дают эмульсии типа М/В. Изменение природы эмульгатора может привести к обращению фаз эмульсий и переходу ее из одного типа в другой. Этим объясняется тот факт, что добавление солей двухвалентных металлов к эмульсии М/В, стабилизированной натриевым (калиевым) мылом, приводит к обращению фаз эмульсий, так как кальциевое (магниевое) мыло лучше растворимо в масле, чем в воде.

Для получения эмульсии наливают в цилиндр емкостью 100 мл 20 мл раствора поверхностно-активного вещества (ПАВ), являющегося эмульгатором (например, 0,1М раствор олеата натрия или додецилсульфата натрия), и добавляют в него 5 мл толуола, вазелинового масла или другой жидкости (по указанию). Проводят диспергирование жидкости при интенсивном перемешивании мешалкой в течение 10 минут. Делят полученную эмульсию на две части. В одну часть вводят при перемешивании 2,5 мл 0,5 М раствора $MgCl_2$ или $CaCl_2$.

После получения эмульсии определяют ее тип следующими способами:

1. Каплю эмульсии и каплю воды помещают на предметное стекло и наклоняют так, чтобы капли соприкоснулись. Если они сольются, то дисперсионной средой является вода, если не сольются – масло.

2. Каплю эмульсии вносят в пробирку с 10 мл воды и встряхивают. Если капля равномерно распределяется в воде — это эмульсия М/В. Капли эмульсии В/М диспергироваться в воде не будут и остаются на поверхности.

3. На фильтрованную бумагу наносят каплю эмульсии. Капля эмульсии М/В сразу всасывается бумагой, на которой остается жирное пятно. Капля эмульсии В/М не всасывается.

4. Водорастворимый краситель, например, метиленовый оранжевый, окрашивает эмульсию М/В по всему объему равномерно. Эмульсия В/М будет равномерно окрашиваться по всему объему маслорастворимым красителем.

5. Тип эмульсии можно также определить по методу электропроводности. Высокие значения электропроводности указывают на то, что дисперсионной средой является полярная жидкость, а эмульсия относится к типу М/В. Малые значения электропроводности показывают на образование обратной эмульсии (В/М).

Содержание отчета

В отчете кратко описывают методику получения золей и эмульсий, отмечают, к какому способу получения относится данный синтез. Приводят химические реакции (для химического способа) с указанием условий проведения и концентрации исходных веществ. Отмечают заряд частиц золей, найденный из опыта. Записывают формулы мицелл. Описывают характер опалесценции в золях и типы эмульсий.

2.3.6. Вопросы и задачи

Перечень контрольных вопросов

1. Виды классификации дисперсных систем.
2. Какие количественные характеристики дисперсных систем вам известны?
3. Для чего системы переводят в дисперсное состояние?
4. Почему дисперсность является самостоятельным термодинамическим параметром системы? В чем это выражается?
5. Какова причина термодинамической неустойчивости лиофобных дисперсных систем?
6. Общие условия получения стабильных лиофобных систем.

7. Общая характеристика основных способов получения дисперсных систем.
8. Метод диспергирования, его разновидности.
9. В чем состоят недостатки методов диспергирования?
10. Эффект Ребиндера.
11. Метод конденсации, его виды и условия осуществления.
12. Что такое критическая степень пересыщения и от чего она зависит?
13. Физическая и химическая конденсация.
14. Строение мицеллы. Что может составить ядро мицеллы?
15. Образование ДЭС. Правило Фаянса.
16. Из каких частей состоит мицелла? Что такое частица?
17. Опалесценция. Уравнение Релея, его анализ.
18. Эмульсии, их получение и стабилизация.
19. Эмульсии прямые и обратные. Определение типа эмульсии.
20. Обращение фаз в эмульсиях. Почему при добавлении CaCl_2 изменяется тип эмульсии?
21. Объясните различие двух случаев получения золей йодистого серебра.
22. Расскажите о методах получения золя берлинской лазури. Что такое пептизация?
23. В чем состоит суть методов очистки дисперсных систем методами диализа, электродиализа, ультрафильтрации?

Задачи

1. Какова толщина нефтяной пленки, образованной вылившейся нефтью в количестве 50 т, если общая площадь нефтяного пятна составляет $2,5 \text{ км}^2$ (плотность нефти принять равной 800 кг/м^3)?
2. Найдите удельную поверхность частиц золя сернистого мышьяка, средний диаметр частиц которого равен $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, плотность сернистого мышьяка равна $3,46 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
3. Дисперсность частиц коллоидного золота $D = 10^8 \text{ м}^{-1}$. Принимая форму частиц золота в виде кубиков, определите какую поверхность они могут покрыть, если их плотно уложить в один слой. Золота взято $1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
4. Золя ртути состоит из сферических частиц диаметром $6 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Чему равна суммарная поверхность частичек, образующихся из $1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3$ ртути?
5. Вычислите удельную поверхность 1 кг угольной пыли с диаметром частиц, равным $8 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Плотность угля $1,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
6. Определите величину удельной поверхности суспензии каолина, плотность которого $2,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, если ее частицы принять

шарообразными, а средний диаметр частиц, равным $0,5 \cdot 10^{-6}$ м. Суспензию считать монодисперсной.

7. Золь ртути состоит из шариков диаметром $1 \cdot 10^{-8}$ м. Чему равна суммарная поверхность частичек, образующихся из $1 \cdot 10^{-3}$ кг ртути? Плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3$ кг/м³.

8. Длина волны красного света равна 760 нм, а длина волны синего света 430 нм. В каком случае интенсивность рассеянного света будет больше и во сколько раз?

9. Сравните интенсивности светорассеяния высокодисперсного полистирола, освещенного монохроматическим светом с длиной волны $\lambda_1 = 680$ нм, а затем – с длиной волны $\lambda_2 = 420$ нм.

10. При изготовлении эмульсии масла в воде размер капель при машинном перемешивании составляет $4 \cdot 10^{-6}$ м, а при ручном взбалтывании – $2 \cdot 10^{-5}$ м. Определите удельную поверхность масла в обоих случаях. Плотность масла составляет $1,1 \cdot 10^3$ кг/м³.

11. Золь сульфида мышьяка получен пропусканием сероводорода через разбавленный водный раствор оксида мышьяка (III). Напишите уравнение реакции и формулу мицеллы золя, если частицы перемещаются при электрофорезе к аноду?

12. Какой объем $0,005$ н раствора бромида калия нужно прибавить к $18 \cdot 10^{-3}$ м³ $0,016$ н раствора нитрата серебра, чтобы получить положительный золь бромида серебра? Напишите формулу мицеллы золя.

13. Какова масса глины, которую в виде суспензии необходимо закачать в нефтяную скважину, чтобы после остановки бура она образовала пленку толщиной $0,1$ мм на внутренней поверхности скважины (диаметр скважины 60 см, а глубина – 3 км, $\rho_{\text{глины}} = 2500$ кг/м³)?

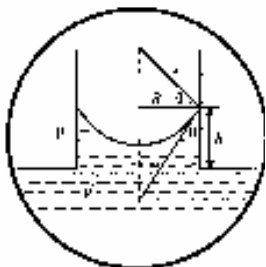
14. Какой будет длина нити золота, составленный из кубиков общей массой 3 г, если кубики расположить в одну цепочку (дисперсность частиц золота $D = 10^7$ м⁻¹, а плотность $\rho = 19,6 \cdot 10^3$ кг/м³)?

15. При введение вещества А в разбавленный раствор вещества В образуется гидрозоль. Напишите формулу мицелл этого золя.

- 1) А – ZnCl_2 , В – NaOH ; 2) А – K_2CrO_4 , В – AgNO_3 ;
3) А – Na_2S , В – NiSO_4 ; 4) А – $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, В – $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$;
5) А – CaCl_2 , В – H_2SO_4 ; 6) А – $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, В – NaOH .

16. Рассчитайте средний диаметр частиц селикагеля, если его удельная поверхность равна $8,3 \cdot 10^3$ м²/кг, а плотность 2200 кг/м³.

17. Какова общая поверхность 5 кг угля, если средний диаметр частиц равен $7,5 \cdot 10^{-5}$ м, а его плотность 1800 кг/м³.



Поверхностная энергия может превращаться в другие виды энергии, и эти превращения сопровождают возникновение различных *поверхностных явлений*, таких как *смачивание*, *адгезия*, *капиллярность*, *адсорбция* и т. д.

Учение о *поверхностных явлениях* рассматривает строение и свойства границы раздела вне зависимости от степени дисперсности в системе, так как поверхностные явления существуют везде, где есть поверхность. Учение о *дисперсных системах*, об их получении и свойствах во многом определяется поверхностными явлениями. Без рассмотрения поверхностных явлений изучение свойств дисперсных систем становится невозможным. В то же время теория поверхностных явлений становится всеобъемлющей лишь в том случае, если она прилагается к реальным дисперсным системам.

Поверхностные явления удобно рассматривать и классифицировать на основе понятий и представлений химической термодинамики.

3.1. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

3.1.1. Классификация поверхностных явлений

Рассмотрим классификацию поверхностных явлений в соответствии с объединенным уравнением I и II начал термодинамики. Запишем его для поверхностного слоя:

$$dG = -sdT + VdP + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \phi dq, \quad (3.1)$$

где G – энергия Гиббса; s – энтропия; T – температура; V – объем; P – давление; σ – поверхностное натяжение; S – площадь поверхности; μ_i – химический потенциал компонента i ; n_i – число молей компонента i ; ϕ – электрический потенциал; q – количество электричества.

В уравнении (3.1) приращение свободной энергии Гиббса представлено как алгебраическая сумма приращений различных видов

энергии: *тепловой, механической, поверхностной, химической и электрической*. Выделим из всей суммы поверхностную энергию σdS , которая представлена в уравнении как произведение поверхностного натяжения σ (интенсивный фактор) на величину поверхности S (экстенсивный фактор). Роль удельной поверхностной энергии играет величина σ . Как видно из уравнения (3.1), поверхностная энергия способна переходить в другие виды энергии, и это приводит к возникновению различных поверхностных явлений. Так, например, превращение поверхностной энергии в энергию Гиббса (dG) сопровождается изменением *реакционной способности* с изменением дисперсности, что количественно описывается уравнением Кельвина (Томсона). В результате превращения в теплоту ($-sdT$) происходит *смачивание и адгезия*, что количественно оценивается уравнением Дюпре. Превращение в механическую энергию (VdP) связывается с *капиллярными явлениями*. Основой теории капиллярных явлений служит уравнение Лапласа. Поверхностное явление, называемое *адсорбцией*, сопровождается превращением поверхностной энергии в химическую ($\sum \mu_i dn_i$) и оценивается уравнением Гиббса. И, наконец, превращение в электрическую энергию (ϕdq), приводит к *электрическим явлениям* (уравнение Липпмана).

3.1.2. Поверхностное натяжение

Дадим подробную характеристику поверхностному натяжению. Термодинамическое определение поверхностного натяжения вытекает из уравнения (3.1) при постоянных T , P , n и q имеем:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T, P, n, q}. \quad (3.2)$$

Поверхностное натяжение – есть частная производная от энергии Гиббса по величине поверхности раздела фаз при постоянных значениях температуры, давления, числа молей компонентов и заряда.

Поскольку объединенное уравнение может быть записано и относительно других термодинамических потенциалов, поверхностное натяжение можно определить как частную производную от любого термодинамического потенциала по величине межфазной поверхности при соответствующих постоянных параметрах. Например, для внутренней энергии

$$dU = Tds - PdV + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \phi dq, \quad (3.3)$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{s, V, n, q}. \quad (3.4)$$

Наиболее употребительным является уравнение (3.2), так как условия постоянства P и T легко осуществимы.

Поверхностному натяжению можно дать и другие характеристики – *силовую* и *энергетическую*. Рассмотрим молекулярные силы по границе жидкости с собственным паром (рис. 3.1). На молекулу внутри жидкости действуют силы притяжения со

стороны соседних таких же молекул. Поэтому в глубине жидкости межмолекулярные силы скомпенсированы и их равнодействующая P равна нулю. На поверхности молекула испытывает притяжение практически только со стороны одной фазы – жидкости, поэтому равнодействующая межмолекулярных сил P не равна нулю и направлена в глубь жидкости. Это приводит к тому, что поверхностные молекулы втягиваются в жидкость, а на поверхности возникает сила, действующая по касательной к границе раздела фаз. Она удерживает поверхностный слой молекул в растянутом состоянии, который напоминает упругую пленку, стремящуюся сократить свою поверхность. Эта сила, отнесенная к единице длины контура, ограничивающего данную поверхность, называется поверхностным натяжением σ . Натяжение поверхности проявляет себя в стремлении капли принять сферическую форму как имеющую минимальную поверхность при фиксированном объеме. Обозначается в виде вектора, направленного тангенциально к поверхности. Поверхностное натяжение имеет размерность силы и в системе СИ измеряется в Н/м.

В то же время молекулы на поверхности, не полностью реализуя свою способность к взаимодействию, обладают избытком энергии. При образовании новой поверхности необходимо совершить работу по созданию этой избыточной энергии. Для единицы площади поверхности она равна удельной свободной поверхностной энергии $G_{\text{суд}}$, которая имеет размерность энергии на единицу площади и измеряется в системе СИ в Дж/м².

Таким образом величины $G_{\text{суд}}$ и σ имеют совпадающие размерности: Дж/м² = Н·м/м² = Н/м, и близкие или совпадающие численные значения. Поэтому они равнозначны, а граничные свойства фаз принято характеризовать с помощью поверхностного натяжения σ ,

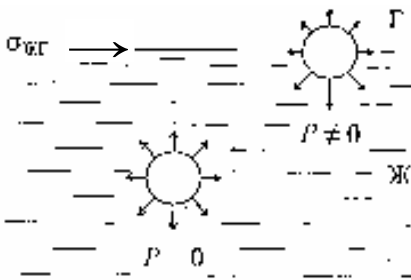


Рис. 3.1. Схема образования поверхностного натяжения

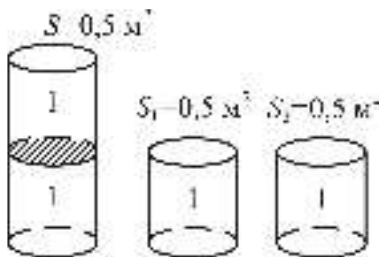


Рис. 3.2. Схема образования свободной поверхностной энергии

которое чаще выражают в единицах энергии. Иными словами, можно считать, что *поверхностное натяжение* – это удельная свободная поверхностная энергия:

$$\sigma = \frac{G_s}{S} \quad \text{или} \quad \sigma = \frac{\partial G_s}{\partial S}. \quad (3.5)$$

Строго говоря, поверхностное натяжение является удельной поверхностной энергией только для индивидуальных жидких веществ.

Для растворов и твердых тел удельная поверхностная энергия не полностью эквивалентна поверхностному натяжению. Однако это различие невелико и им можно пренебречь.

Поверхностное натяжение можно представить и как работу, необходимую для разрыва столбика вещества, состоящего из одной фазы с поперечным сечением в $0,5 \text{ м}^2$. После разрыва образуются две новые поверхности общей площадью 1 м^2 : $S_1 + S_2 = 0,5 \text{ м}^2 + 0,5 \text{ м}^2 = 1 \text{ м}^2$ (рис. 3.2).

Поскольку поверхностное натяжение связано с энергией разрыва межмолекулярных связей, то оно ими и обусловлено. Чем сильнее взаимодействие молекул в данном теле, тем больше его поверхностное натяжение. Так, наименьшим значением σ обладают сжиженные газы, затем идут жидкости, причем, как правило, чем выше полярность жидкости, тем выше ее поверхностное натяжение. Еще больше поверхностное натяжение у твердых тел. Поверхностное натяжение у алмаза достигает десятков тысяч мДж/м^2 . В табл. 3.1 приведены значения поверхностных натяжений некоторых веществ на границе с воздухом.

Таблица 3.1

Поверхностное натяжение индивидуальных веществ на границе с воздухом

Вещество	σ , мДж/м^2	Вещество	σ , мДж/м^2
Гелий (-270°C)	0,22	Ртуть (25°C)	473,5
Азот (-193°C)	8,27	NaCl (801°C)	113,8
Гексан (20°C)	18,41	Свинец (350°C)	442,0
Бензол (25°C)	28,2	Платина (2000°C)	1819,0
Вода (25°C)	71,9	Алмаз (25°C)	11400,0

нятие системы сравнения – идеализированную систему, по отношению к которой определяются избытки параметров в поверхностном слое реальной системы. В идеализированной системе внутри поверхностного слоя проводится условная разделяющая поверхность (РП) "нулевой" толщины, на которой любое свойство системы меняется скачкообразно, а фазы α и β считаются однородными вплоть до РП (рис. 3.3, кривая 2). Эта разделяющая поверхность обладает избыточными термодинамическими параметрами по сравнению с параметрами объемных фаз, но не имеет объема.

Общая энергия Гиббса в системе равна сумме энергий Гиббса объемных фаз ΔG_α и ΔG_β и поверхностной энергии $\Delta G^S = \sigma S$:

$$\Delta G = \Delta G_\alpha + \Delta G_\beta + \Delta G^S. \quad (3.6)$$

Поверхностная энергия будет избыточной и равна разности общей энергии в реальной и идеализированной системах (рис. 3.3, заштрихованные области):

$$\Delta G^S = \Delta G - (\Delta G_\alpha + \Delta G_\beta). \quad (3.7)$$

В методе слоя конечной толщины используются две разделяющие поверхности, расположенные на расстоянии h , а поверхностный слой имеет некоторый объем. Границы объемных фаз совпадают с границами поверхностного слоя. Общая энергия Гиббса по этому методу включает, кроме энергии объемных фаз $\Delta G_\alpha'$ и $\Delta G_\beta'$, энергию поверхностного слоя, $\Delta G_{п.с.}$, которая имеет две составляющие: поверхностную энергию и объемную $\Delta G_{п.с.}^V$:

$$\Delta G = \Delta G_\alpha' + \Delta G_\beta' + \Delta G_{п.с.}^s + \Delta G_{п.с.}^V. \quad (3.8)$$

Объемная составляющая поверхностного слоя содержит избытки со стороны объемных фаз α и β . Этот метод требует знания толщины поверхностного слоя и в расчетах использует сложные уравнения, учитывающие изменения параметров по толщине слоя. При $h \rightarrow 0$ $\Delta G_{п.с.}^V \rightarrow 0$, а $\Delta G_{п.с.} \rightarrow \Delta G_{п.с.}^V$, то есть метод слоя конечной толщины сводится к методу Гиббса.

Мы будем пользоваться *методом избытков Гиббса* как более удобным и распространенным. В нем между избыточными термодинамическими функциями существуют те же соотношения, которые связывают функции объемных фаз. По методу Гиббса, математические выражения получаются более простыми, хотя значения избыточных величин зависят от положения разделяющей поверхности.

3.1.4. Энергетические параметры поверхности

Поверхностный слой, согласно методу Гиббса, обладает избытками массы вещества, энтальпии, энтропии и так далее, но не имеет объема. Для избытка энтальпии в поверхностном слое можно записать (все относим к 1 ед. площади поверхности):

$$\Delta H^S = \Delta G^S + T\Delta S^S, \quad (3.9)$$

где $\Delta H^S, \Delta G^S, \Delta S^S$ – соответственно избытки энтальпии, энергии Гиббса и энтропии для поверхностного слоя.

Для избытка внутренней энергии ΔU^S будем иметь то же выражение, так как $\Delta U^S = \Delta H^S - P\Delta V_{п.с.}$, а объем поверхностного слоя $V_{п.с.} = 0$:

$$\Delta U^S = \Delta G^S + T\Delta S^S. \quad (3.10)$$

Для избытка энтропии в соответствии со II началом термодинамики запишем:

$$\Delta S^S = q^S / T, \quad (3.11)$$

где q^S – избыток теплоты.

Тогда, подставляя (3.11) в (3.10), получим

$$\Delta U^S = \Delta G^S + q^S. \quad (3.12)$$

Из (3.12) следует, что внутренняя энергия поверхностного слоя отличается от энергии Гиббса (свободной поверхностной энергии) на теплоту образования поверхности (связанную энергию $q^S = T\Delta S^S$). Величина q^S всегда положительна, так как при образовании поверхности идет поглощение тепла, необходимого для разрыва межмолекулярных связей. Следовательно, внутренняя энергия всегда больше энергии Гиббса (свободной энергии). Поэтому ее обычно называют *полной поверхностной энергией*.

Из объединенного уравнения I и II начал термодинамики для поверхностного слоя (3.1) при постоянстве всех параметров, кроме температуры, следует:

$$dG^S = -S^S dT, \quad (3.13)$$

тогда

$$\left(\frac{\partial G^S}{\partial T} \right)_P = -S^S. \quad (3.14)$$

Для конечного изменения

$$\left(\frac{\partial \Delta G^S}{\partial T} \right)_P = -\Delta S^S. \quad (3.15)$$

Подставив (3.15) в (3.10), определим

$$\Delta U^S = \Delta G^S - T \left(\frac{\partial \Delta G^S}{\partial T} \right)_P. \quad (3.16)$$

Учитывая, что ΔG^S для I единицы поверхности равно σ , получим

$$\Delta U^S = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P. \quad (3.17)$$

Уравнения (3.16) и (3.17) являются уравнениями Гиббса-Гельмгольца для поверхностного слоя. Уравнение (3.17) связывает полную поверхностную энергию и поверхностное натяжение.

Из (3.17) следует, что для нахождения полной поверхностной энергии ΔU^S нужно знать зависимость поверхностного натяжения от температуры $\sigma = f(T)$.

С учетом уравнений (3.15) и (3.11) имеем:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P = -\frac{q^S}{T}, \quad (3.18)$$

так как $q^S > 0$, то $-q^S/T < 0$ и $(\partial \sigma / \partial T) < 0$, – температурный коэффициент поверхностного натяжения отрицателен, то есть поверхностное натяжение индивидуальных веществ падает с ростом температуры. Для большинства жидкостей эта зависимость линейна и имеет вид:

$$\sigma = \sigma_0 - aT; \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = -a, \quad (3.20)$$

где a – это снижение σ при повышении температуры на один градус (температурный коэффициент поверхностного натяжения).

Например, для воды $a = 0,154$, тогда полная поверхностная энергия для воды $\Delta U^S = \sigma - T(\partial \sigma / \partial T) = 72,5 - 298(-0,154) = 118,5$ мДж/м² при $t = 25^\circ$. Расчеты показывают, что для многих веществ ΔU^S состоит примерно наполовину из σ и q^S . Найдем зависимость полной поверхностной энергии от температуры. Для этого продифференцируем уравнение Гиббса-Гельмгольца для поверхностного слоя вида (3.17):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta U^S}{\partial T} &= \frac{\partial \sigma}{\partial T} - T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right) - \frac{\partial \sigma}{\partial T}; \\ \frac{\partial \Delta U^S}{\partial T} &= -T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right). \end{aligned} \quad (3.21)$$

С учетом (3.20), получим:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} = 0. \quad (3.22)$$

Следовательно: $\frac{\partial \Delta U^S}{\partial T} = 0$, а

$$\Delta U^S = \text{const}, \quad (3.23)$$

то есть производная полной поверхностной энергии по температуре равна нулю, а сама полная поверхностная энергия постоянна и практически не зависит от температуры.

Следовательно, если поверхностное натяжение падает с ростом T , а $\Delta U^S \neq f(T)$, то, согласно (3.12), q^S – теплота образования поверхности, составляющая почти половину ΔU^S , должна расти с увеличением температуры, а ΔS^S с ростом температуры остается примерно постоянной величиной. Приведем зависимости энергетических параметров поверхностного слоя от T (рис. 3.4). При $T = T_{\text{кр}}$ поверхность исчезает и, следовательно, исчезают и ее энергетические характеристики.

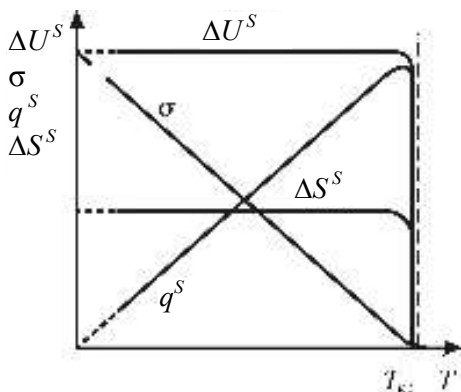


Рис. 3.4. Зависимость энергетических параметров поверхности от температуры

3.2. АДсорбЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

3.2.1. Общая характеристика адсорбции

К наиболее распространенным и важным поверхностным явлениям относится *адсорбция*, которая представляет собой в общем случае процесс самопроизвольного перераспределения компонентов между поверхностным слоем и объемной фазой. Часто для адсорбции используют следующее определение: *адсорбция* – это сгущение (концентрирование) вещества на поверхности раздела фаз. Обратный процесс называется *десорбцией*. Явление адсорбции необходимо отличать от явления *абсорбции*, представляющей собой объемное явление.

Адсорбция наблюдается в системах, состоящих не менее, чем из двух фаз. Обычно более плотную фазу называют *адсорбентом* (Т, Ж), а перераспределяющееся вещество – *адсорбатом* (Ж, Г). Измеряют адсорбцию в киломолях или килограммах на единицу площади адсорбента или на единицу его массы.

Для описания адсорбции используют две величины – *абсолютную адсорбцию* (A) или *поверхностную концентрацию*, которая

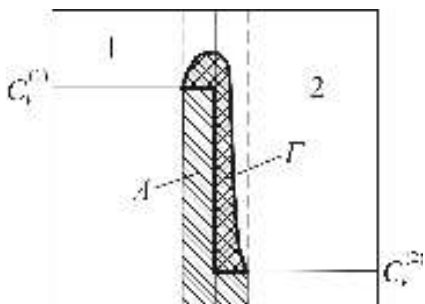


Рис. 3.5. Иллюстрация величин абсолютной A и гиббсовской Γ адсорбции для веществ с сильно выраженной адсорбцией

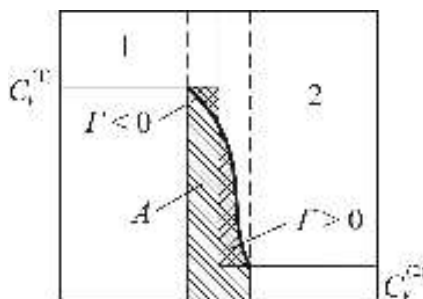


Рис. 3.6. Иллюстрация величин абсолютной A и гиббсовской Γ адсорбции для веществ со слабо выраженной адсорбцией

представляет собой количество вещества в поверхностном слое, приходящееся на единицу поверхности или массы адсорбента, и *избыточную* или *гиббсовскую* адсорбцию (Γ -гамма), представляющую собой избыток вещества в поверхностном слое на единицу поверхности по сравнению с его концентрацией в объеме фазы. На рис. 3.5 представлена графическая иллюстрация величин A и Γ . A — это общая площадь под кривой профиля изменения концентрации в поверхностном слое (одинарный штрих), а Γ представляет собой площадь, ограниченную кривой профиля концентраций, и прямыми, отвечающими концентрации вещества в объемных фазах (двойной штрих). Абсолютная адсорбция всегда положительна ($A > 0$), а гиббсовская адсорбция может быть больше и меньше нуля.

При слабо выраженной адсорбции вещества изменение его концентрации в поверхностном слое будет иной (рис. 3.6): гиббсовская адсорбция для фазы 1 отрицательна ($\Gamma < 0$), а для фазы 2 — положительна ($\Gamma > 0$).

Для A и Γ можно записать:

$$A = \frac{C_s V_s}{S} = C_s h_s, \quad (3.24)$$

где C_s — средняя концентрация вещества в поверхностном слое;

V_s — объем поверхностного слоя;

S — площадь поверхности;

h_s — толщина поверхностного слоя.

$$\Gamma = \frac{(C_s - C_v) V_s}{S} = \frac{C_s V_s}{S} - \frac{C_v V_s}{S}, \quad (3.25)$$

где C_v — концентрация в объеме.

$$\Gamma = A - C_V h_S. \quad (3.26)$$

Если $C_V \ll C_S$, то $\Gamma \approx A$. При резко выраженной способности вещества к адсорбции и его малой объемной концентрации эти величины оказываются примерно равными, то есть гиббсовская адсорбция близка к поверхностной концентрации.

Уравнения (3.24)–(3.26) отражают физический смысл адсорбции и различия между величинами A и Γ , но эти уравнения не могут использоваться для практических расчетов, так как неизвестны параметры поверхностного слоя V_S и h_S . На практике величину избыточной адсорбции Γ определяют экспериментально, зная изменение концентрации в объеме раствора, по формуле

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p)V}{S(m)}, \quad (3.27)$$

где C_0 и C_p – концентрации вещества в объеме раствора до и после адсорбции;

V – объем раствора;

$S(m)$ – площадь поверхности (или масса) адсорбента.

Экспериментально изучение адсорбции обычно проводят при постоянной температуре. Эти зависимости носят название *изотерм* адсорбции. Анализируя изотермы адсорбции при постоянстве других параметров, получают иные зависимости. Так, точки пересечения изотерм прямой, параллельной оси ординат, соответствуют *изопикне*, а оси абсцисс – *изостере* (рис. 3.7):

$A = f(C)$ ($T = \text{const}$) – изотерма; $A = f(T)$ ($C = \text{const}$) – изопикна;

$C = f(T)$ ($A = \text{const}$) – изостера.

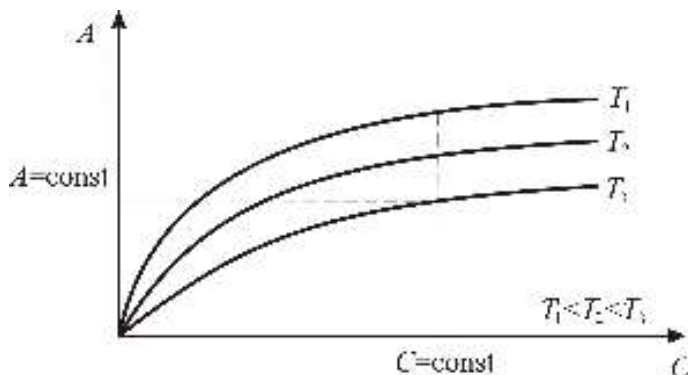


Рис. 3.7. Изотермы адсорбции при различных температурах

Уравнения изотермы, изопикны и изостеры связаны между собой математически. Можно строго вывести соотношение

$$\left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_T \left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_A \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_C = -1, \quad (3.28)$$

из которого следует, что легко найти любую из производных, если известны две остальные.

В основе адсорбции лежит стремление системы к уменьшению общей поверхностной энергии за счет снижения величины поверхностного натяжения. Если процесс перехода веществ из объема фазы на поверхность энергетически выгоден и сопровождается снижением величины σ , то вещество будет самопроизвольно переходить из объема фазы на границу раздела. В этом случае гиббсовская адсорбция будет *положительна*. Если же переход вещества с поверхности в глубь фазы сопровождается снижением поверхностной энергии, то гиббсовская адсорбция – *отрицательна*, то есть вещество самопроизвольно переходит с поверхности в глубь фазы.

В общем случае перераспределение компонентов в результате адсорбции связано с изменением их химических потенциалов. Поэтому процесс адсорбции можно рассматривать как результат превращения поверхностной энергии в химическую. Это дает возможность получить количественное соотношение между важнейшими характеристиками гетерогенной системы: поверхностным натяжением, изменением химических потенциалов компонентов и величиной гиббсовской адсорбции. Найдем это соотношение на основе термодинамических характеристик поверхностного слоя.

3.2.2. Адсорбционное уравнение Гиббса

При выводе уравнения воспользуемся *методом избытков Гиббса*, согласно которому поверхностный слой не имеет объема, а обладает избытками энергии и массы. Запишем объединенное уравнение I и II начал термодинамики для поверхностного слоя относительно изменения внутренней энергии при постоянном заряде ($q = \text{const}$):

$$dU = Tds - PdV + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i. \quad (3.29)$$

Полная внутренняя энергия поверхностного слоя при постоянных T , P , σ и μ определяется из выражения

$$U = Ts - PV + \sigma S + \sum \mu_i n_i. \quad (3.30)$$

Полный дифференциал от всех переменных запишется следующим образом:

$$dU = Tds + sdT - PdV - VdP + \sigma dS + Sd\sigma + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i. \quad (3.31)$$

Подставим значение dU из уравнения (3.29) в уравнение (3.31), в котором отсутствует член с объемом поверхностного слоя, получим

$$Tds - PdV + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i = Tds + sdT - PdV + \sigma dS + Sd\sigma + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i. \quad (3.32)$$

При постоянной температуре после преобразований соотношение (3.32) примет вид

$$Sd\sigma + \sum n_i d\mu_i = 0. \quad (3.33)$$

Разделим обе части уравнения (3.33) на площадь поверхности S , получим

$$d\sigma + \sum \frac{n_i}{S} d\mu_i = 0. \quad (3.34)$$

Введем обозначение

$$n_i / S \equiv \Gamma_i, \quad (3.35)$$

где Γ – гиббсовская адсорбция или плотность избытка массы i -го компонента в поверхностном слое по сравнению с его исходной концентрацией в объемной фазе.

С учетом (3.35), будем иметь

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i. \quad (3.36)$$

Фундаментальное или общее уравнение Гиббса (3.36) показывает самопроизвольное снижение удельной поверхностной энергии по мере изменения химического потенциала.

Уравнение (3.36) записано для многокомпонентных систем и является термодинамически строгим соотношением, справедливым для всех видов адсорбции, однако практическое использование его не всегда удобно. Получим выражение, отражающее зависимость поверхностного натяжения от адсорбции одного конкретного вещества. Для этого запишем уравнение (3.36) для системы из двух компонентов – растворителя 1 и растворенного вещества 2:

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2. \quad (3.37)$$

В разбавленном растворе химический потенциал растворителя меняется слабо при изменении концентрации растворенного вещества, то есть $\mu_1 \approx \text{const}$, а $d\mu_1 \approx 0$.

Для разбавленного раствора будем иметь

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2. \quad (3.38)$$

Принимая во внимание, что $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln C_2$, а $d\mu_2 = RT \frac{dC_2}{C_2}$,

получим

$$d\sigma = -\Gamma_2 RT \frac{dC_2}{C_2} \quad (3.39)$$

или, опуская индекс, будем иметь

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}. \quad (3.40)$$

Уравнение (3.40) – развернутая форма адсорбционного уравнения Гиббса. Уравнение является одним из основных уравнений адсорбции. Оно характеризует избыточную адсорбцию в зависимости от концентрации, температуры, изменения поверхностного натяжения σ . Пользуясь уравнением Гиббса (3.40) и зная изотерму поверхностного натяжения (рис. 3.8), доступную экспериментально определению, можно получить изотерму адсорбции данного компонента (рис. 3.9). Для этого нужно продифференцировать зависимость $\sigma = f(C)$ в различных точках и подставить значения производных $d\sigma / dC$ в уравнение (3.40).

Таким образом можно рассчитать величины Γ и построить зависимость $\Gamma = f(C)$.

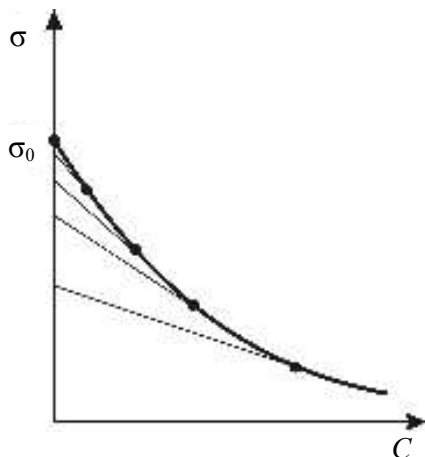


Рис. 3.8. Изотерма поверхностного натяжения для поверхностно-активного вещества

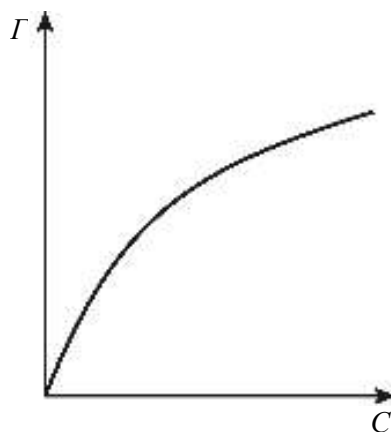


Рис. 3.9. Изотерма адсорбции для поверхностно-активного вещества

3.2.3. Поверхностная активность. Классификация веществ по поверхностной активности

Из адсорбционного уравнения Гиббса (3.40) видно, что влияние природы вещества на адсорбцию заключено в величине и знаке производной $d\sigma / dC$. Если она положительна, то адсорбция отрицательна, а если $d\sigma / dC$ отрицательна, то адсорбция положительна. Предельное значение этой производной при $C \rightarrow 0$, взятой со знаком минус, называют *поверхностной активностью*:

$$g = \left(-\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0}. \quad (3.41)$$

Поверхностная активность является важнейшей адсорбционной характеристикой веществ, определяющей многие их свойства и области применения. Уравнение (3.41) показывает, что чем сильнее уменьшается поверхностное натяжение с ростом концентрации, тем больше поверхностная активность. Величина и знак поверхностной активности зависят как от природы самого вещества, так и от природы растворителя и адсорбента. Все вещества по способности адсорбироваться на границе раздела фаз делятся на три группы.

Группа 1. Поверхностно-активные вещества (ПАВ). Для таких веществ $g > 0$, $d\sigma/dC < 0$, $\Gamma > 0$. Поверхностно-активные вещества способны накапливаться в поверхностном слое и снижать при этом поверхностное натяжение. Такие свойства являются следствием их особого строения. Характерная особенность ПАВ – дифильность молекулы, то есть она состоит из двух частей – *неполярной* (углеводородного радикала) и *полярной*, представленной функциональными группами $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{CNS}$. Это – органические кислоты, амины, спирты, белки, мыла и т. д.

Схематично изображение молекулы ПАВ представлено на рис. 3.10. Части молекулы ПАВ оказываются родственными обоим контактирующим фазам. На границе водный раствор – воздух полярная группа ПАВ втягивается в воду, а неполярный радикал выталкивается в неполярную фазу (воздух). В результате молекулы ПАВ концентрируются (адсорбируются) на поверхности. Этот процесс протекает самопроизвольно и сопровождается снижением σ , так как по-

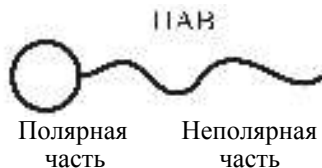


Рис. 3.10. Схематичное изображение молекулы ПАВ

верхностное натяжение самого поверхностно-активного вещества $\sigma_{\text{ПАВ}}$ меньше, чем поверхностное натяжение чистого растворителя σ_0 ($\sigma_{\text{ПАВ}} < \sigma_0$). Замена молекул растворителя в поверхностном слое на молекулы ПАВ является энергетически выгодной.

Группа 2. *Поверхностно-инактивные вещества* (ПИВ) или ОПАВ – *отрицательные поверхностно-активные вещества*. Для них $g < 0$; $d\sigma/dC > 0$; $\Gamma < 0$. Для ПИВ характерно стремление уйти с поверхности в объем раствора, а для этого они должны иметь поверхностное натяжение больше, чем у чистого растворителя ($\sigma > \sigma_0$) и обладать хорошей растворимостью.

Хорошая растворимость обеспечивает переход молекул в глубь раствора, а большое значение поверхностного натяжения способствует замене молекул ПИВ в поверхностном слое на молекулы растворителя. Отрицательная адсорбция для вещества эквивалентна положительной адсорбции для растворителя. Таким условиям отвечают неорганические основания, кислоты, соли в водных растворах. Они не имеют гидрофобной части и характеризуются сильным взаимодействием с молекулами растворителя.

Группа 3. *Поверхностно-индифферентные вещества* (ПИДВ) или ИНАВ – *инактивные вещества*. Для этой группы веществ $g = 0$; $d\sigma/dC = 0$; $\Gamma = 0$. Они равномерно распределяются между объемом фазы и поверхностным слоем. Примером таких веществ являются глицерин, все сахара. У них создается баланс полярной и неполярной частей, и поверхностное натяжение оказывается близким к поверхностному натяжению растворителя.

Представим на рис. 3.11 и 3.12 зависимости поверхностного натяжения и адсорбции от концентрации для трех групп веществ.

Для ПАВ при малых концентрациях наблюдается резкое снижение σ , так как практически все молекулы уходят в поверхностный слой. По мере заполнения поверхности их дальнейшая адсорбция затрудняется и начало горизонтального участка отвечает образованию мономолекулярного слоя, когда дальнейшая адсорбция уже невозможна.

Отрицательная гиббсовская адсорбция ($\Gamma < 0$) для ПИВ означает, что концентрация вещества в объеме больше, чем на поверхности. Поверхностное натяжение для таких веществ возрастает с ростом концентрации в связи с тем, что часть молекул ПИВ в результате диффузии попадает в поверхностный слой и, обладая поверхностным натяжением, большим, чем у чистого растворителя, обеспечивает некоторое повышение поверхностного натяжения.

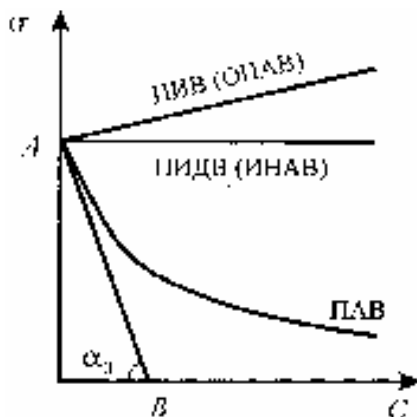


Рис. 3.11. Изотермы поверхностного натяжения для трех групп веществ (ПАВ, ПИВ, ПИДВ)

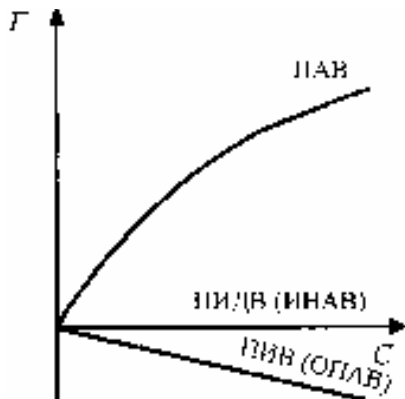


Рис. 3.12. Изотермы адсорбции для трех групп веществ (ПАВ, ПИВ, ПИДВ)

Графически поверхностная активность, согласно уравнению (3.41), определяется как наклон касательной АВ, проведенной к кривой $\sigma = f(C)$ в точке пересечения ее с осью ординат. Для точки А $g = \operatorname{tg} \alpha_0$ (рис. 3.11).

3.2.4. Адсорбция ПАВ. Правило Дюкло–Траубе

При экспериментальном изучении адсорбции на границе жидкость–газ Дюкло и Траубе установили следующую закономерность:

поверхностная активность в гомологическом ряду жирных кислот, аминов, спиртов возрастает в 3,2 раза при переходе к каждому следующему гомологу:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \operatorname{const} \approx 3,2. \quad (3.42)$$

Существует иная формулировка правила Дюкло–Траубе:

возрастание длины цепи молекулы ПАВ в арифметической прогрессии приводит к увеличению её поверхностной активности в геометрической прогрессии.

Можно дать следующее качественное обоснование правилу Дюкло–Траубе. При удлинении углеводородной цепи в молекуле ПАВ возрастает ее гидрофобная часть, то есть снижается полярность молекулы. Это приводит к увеличению стремления молекул

в полярных растворителях переходить из объема раствора на поверхность раздела фаз, то есть поверхностная активность таких молекул возрастает. Правило Дюкло–Траубе выполняется при следующих условиях:

1. При комнатной температуре, так как увеличение температуры приводит к возрастанию скорости обратного процесса – десорбции. При этом уменьшается количество адсорбирующегося вещества и сглаживается различие в поверхностной активности гомологов. Коэффициент Траубе при этом приближается к 1.

2. При малых концентрациях ПАВ. При больших концентрациях достигается значение предельной адсорбции Γ_{∞} , одинаковое для всех членов гомологического ряда. На рис. 3.13 показано, что различие в величинах адсорбции на изотермах адсорбции двух гомологов наблюдается лишь до $C = C_1$, то есть при малых концентрациях.

3. Только для полярных растворителей, в случае неполярных растворителей, правило становится обратным:

с увеличением углеводородной цепи поверхностная активность падает в 3,2 раза при переходе к каждому последующему гомологу.

Это легко объяснить изменением растворимости молекул в полярных и неполярных средах. В неполярных растворителях рост углеводородной цепи приводит к увеличению растворимости молекул, так как растет ее неполярная часть. А это означает, что возрастает тенденция к переходу молекул с поверхности в глубь раствора.

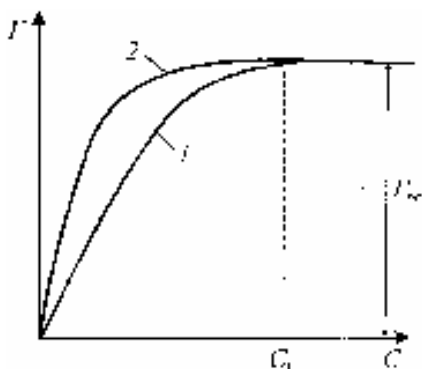


Рис. 3.13. Изотермы адсорбции для двух соседних членов гомологического ряда: кривая 1 – (n); 2 – (n+1)

4. Правило соблюдается только для ПАВ с небольшой длиной углеводородного радикала R. ПАВ с очень длинными радикалами способны изменять не только поверхностные, но и объемные свойства жидкости.

Растворы ПАВ, обладающие оптимальным соотношением между радикалами и полярными группами, могут образовывать *мицеллярные* растворы – лиофильные системы. Эти растворы ПАВ будут рассмотрены позднее (глава 8).

3.2.5. Строение адсорбционных слоев

В зависимости от концентрации и характера взаимодействия адсорбированных молекул ПАВ, возможно различное строение адсорбционных слоев.

Газообразные слои. Эти слои образуются при малых концентрациях ПАВ молекулами с не очень длинными радикалами, которые не могут между собой взаимодействовать (в радикале число атомов углерода $n_c \leq 12$). На границе вода – воздух полярная группа дифильной молекулы ПАВ втягивается в воду, а неполярный углеводородный радикал выталкивается в неполярную фазу – воздух. Эти радикалы свободно передвигаются по поверхности, не взаимодействуя друг с другом (рис. 3.14).

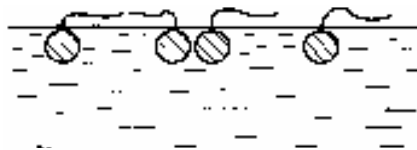


Рис. 3.14. Газообразный адсорбционный слой ПАВ

Такое состояние адсорбционного слоя подобно двумерному газу. Молекулы передвигаются по поверхности в двух измерениях. Двухмерный газ, подобно обычному трехмерному газу, оказывает двухмерное давление, так как под действием молекулярно-кинетического движения молекулы ударяются о стенки сосуда, ограничивающие поверхность. Двухмерное давление определяется силой, приходящейся на единицу длины периметра, ограничивающего эту поверхность. Измеряется оно в единицах измерения поверхностного натяжения σ . Как и для трехмерного газа, существует уравнение состояния двухмерного газа. Это уравнение будет выведено в п. 3.5.2.

Конденсированные слои. С ростом концентрации ПАВ число молекул в поверхностном слое увеличивается, и они приобретают вертикальную ориентацию. Возникает плотно упакованный мономолекулярный слой. Такой слой количественно характеризуется величиной предельной адсорбции Γ_∞ (рис. 3.15).

Предельная адсорбция Γ_∞ представляет собой число молей вещества, адсорбирующегося на единице поверхности, при условии образования плотно упакованного мономолекулярного (насыщенного) слоя.

Величина Γ_∞ (емкость монослоя) остается постоянной для данного гомологического ряда. При таком расположении молекул площадь, занятая молекулой в поверхностном слое, не меняется с из-

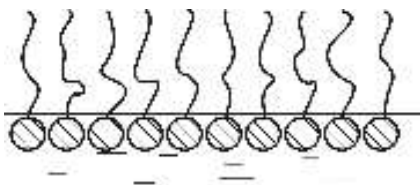


Рис. 3.15. Насыщенный адсорбционный слой ПАВ

менением длины углеводородной цепи молекулы. При переходе к другому гомологическому ряду величина Γ_{∞} несколько меняется.

При меньших концентрациях, но при наличии достаточно больших сил взаимодействия между молекулами, возможно

образование на поверхности не сплошных конденсированных слоев, а островков плотно упакованного монослоя. Молекулы в некоторых случаях могут быть ориентированы и под углом к поверхности (рис. 3.16). Конденсированные адсорбционные слои дают вещества с достаточно длинной углеводородной цепью ($n_c \approx 20-24$).

Существование насыщенных адсорбционных слоев позволяет определять размеры молекул ПАВ. Нужно отметить, что размеры молекул впервые в истории химии были определены коллоидно-химическим методом, а потом подтверждены другими методами. Поскольку в насыщенном адсорбционном слое молекулы плотно упакованы и имеют вертикальную ориентацию, параметры такого адсорбционного слоя можно отождествить с размерами молекулы ПАВ, то есть считать площадь, занимаемую каждой молекулой, равной площади самой молекулы S_0 , а толщину адсорбционного слоя – длине молекулы δ (рис. 3.17).

Площадь молекулы S_0 (посадочную площадку молекулы) рассчитывают, зная величину Γ_{∞} , по формуле

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}, \quad (3.43)$$

где N_A – число Авогадро.

Формулу для расчета S_0 получаем, разделив единицу поверхности на число молекул, находящихся на ней ($\Gamma_{\infty} N_A$).

Длину молекулы (толщину адсорбционного слоя) можно найти следующим образом. Масса 1 ед. поверхности для поверхностного

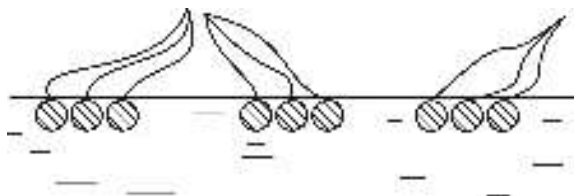


Рис. 3.16. Ненасыщенный адсорбционный слой ПАВ

слоя $m = \delta \rho$, в то же время – масса 1 ед. поверхности поверхностного слоя $m = M \Gamma_{\infty}$. Приравнявая эти соотношения, находим длину молекулы δ :

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho}, \quad (3.44)$$

где M – молекулярная масса поверхностно-активного вещества;
 ρ – плотность поверхностно-активного вещества.

Сопоставляя вычисленное значение толщины слоя с длиной молекулы, известной из ее строения, можно сделать заключение об ориентации молекул поверхностно-активного вещества в адсорбционном слое.



Рис. 3.17. Размеры молекулы ПАВ

3.2.6. Практическое значение поверхностно-активных веществ

Современные поверхностно-активные вещества (ПАВ) чрезвычайно многообразны по составу и строению. Особое значение имеют длинноцепочечные ПАВ с числом атомов углерода в цепи $n_c=10-20$. Это так называемые *полноценные* ПАВ. Для них характерен оптимальный баланс гидрофильных и гидрофобных свойств. Именно эти вещества находят широкое применение в самых различных отраслях народного хозяйства.

Поверхностно-активные вещества при адсорбции на поверхности могут радикально изменять ее свойства и тем самым менять течение процессов, происходящих на границе раздела фаз. Уменьшение поверхностного натяжения на межфазных границах способствует понижению прочности материалов при дроблении и резании, создает возможность тонкого регулирования условий смачивания поверхностей. Модифицирование поверхности, то есть нанесение на нее прочно закрепленного адсорбционного слоя, применяется для изменения свойств наполнителей резин, синтетических полимеров. Это способствует, в свою очередь, увеличению пластичности композиционных материалов, увеличению адгезии между различного рода материалами. Придание гидрофобности поверхности путем введения ПАВ используется для предотвращения слеживания удобрений, защиты металлов от коррозии. При обработке растений ядохимикатами для лучшего прилипания необходима гидрофилизация листьев поверхностно-активными веществами. Кроме того, ПАВ широко применяются как моющие средства (детергенты). Синтетические моющие средства (СМС) получили широкое распространение для бытовых и технических нужд.

Использование ПАВ определяется, прежде всего, их биоразлагаемостью, то есть временем снижения концентрации ПАВ в определенное число раз. Если ПАВ плохо разлагаются или, как говорят, "жесткие" к разложению, то они накапливаются на поверхности водоемов, нарушают кислородный обмен и изменяют условия обитания различных живых организмов.

Производство ПАВ является в настоящее время быстро развивающейся отраслью химической промышленности. К основным потребителям ПАВ относятся горнодобывающая и перерабатывающая промышленности (добыча нефти, флотационное обогащение руд), металлообрабатывающая промышленность и транспорт (смазки, смазочно-охлаждающие жидкости – СОЖ), промышленность полимерных материалов (пластификаторы, активаторы, наполнители), строительная, пищевая, парфюмерная, фармацевтическая, полиграфическая и другие отрасли промышленности.

3.3. АДсорбЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

3.3.1. Межмолекулярные взаимодействия при адсорбции

Процесс адсорбции может являться не только следствием стремления системы к минимуму энергии. Он также может быть результатом взаимодействия компонентов раствора и поверхностного слоя. Это явление называется химической адсорбцией или *хемосорбцией*.

Не всегда можно провести четкую грань между физической и химической адсорбцией. Физическая адсорбция, как правило, предшествует химической. Обычно переход от физической адсорбции к химической происходит при повышении температуры. Однако этот переход к хемосорбции наблюдается не всегда.

Можно выделить несколько основных критериев различия физической и химической адсорбции:

- 1) величина химической адсорбции, как правило, выше физической;
- 2) физическая адсорбция всегда обратима, а хемосорбция необратима, хотя имеются случаи обратимости химической адсорбции;
- 3) теплота химической адсорбции примерно на порядок выше, чем физической и достигает 400 кДж/моль, в то время как теплота физической адсорбции всего 10–40 кДж/моль;
- 4) для физической адсорбции не нужна энергия активации, а для химической она необходима, хотя имеются и исключения; если перед адсорбцией молекуле необходима переориентация, то для

этого процесса нужна энергия активации, и она может сопровождать физическую адсорбцию;

5) при физической адсорбции молекулы сохраняют свою индивидуальность, а при хемосорбции часто имеет место перенос заряда от адсорбата к адсорбенту с образованием поверхностного соединения.

Мы будем рассматривать только физическую адсорбцию.

В основе физической адсорбции лежат силы Ван-дер-Ваальса. Они включают в себя три вида взаимодействий, которые получили название по именам авторов, внесших большой вклад в их изучение.

Ориентационное взаимодействие (силы Кеезома) возникает при ориентации молекул, они характерны для взаимодействия полярных молекул (диполь-дипольное взаимодействие). Например, полярный адсорбент (силикагель) – полярный растворитель (вода).

Энергия ориентационного взаимодействия снижается с ростом температуры и возрастает с увеличением дипольных моментов молекул:

$$U_{\text{ор}} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6 K_B T}, \quad (3.45)$$

где μ_1, μ_2 – дипольные моменты молекул;

T – температура;

r – расстояние между центрами диполей;

K_B – константа Больцмана.

Индукционное взаимодействие (силы Дебая) – характерно для диполя и наведенного диполя. Например, полярный адсорбент (силикагель) – неполярный растворитель (бензол). Энергия индукционного взаимодействия не зависит от температуры и определяется поляризуемостью молекул. Чем выше поляризуемость, тем больше эта энергия:

$$U_{\text{инд}} = -\frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{r^6}, \quad (3.46)$$

где α_1, α_2 – поляризуемость молекул.

Дисперсионное взаимодействие (силы Лондона) – наблюдается между неполярными молекулами при образовании двух наведенных диполей. Диполь может возникнуть в любой момент в молекуле или атоме из-за флуктуации электронной плотности, и он индуцирует образование диполя в другой молекуле. Дисперсионные силы универсальны, они имеют общий характер и не зависят от тем-

пературы. Энергия дисперсионного взаимодействия определяется уравнением:

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_1 \alpha_2 h \nu}{r^6}, \quad \text{или} \quad U_{\text{дисп}} = -\frac{c}{r^6}, \quad (3.47)$$

где h – постоянная Планка;

ν – частота колебания зарядов в молекуле;

$$c = -\frac{3}{4} \alpha_1 \alpha_2 h \nu.$$

Из уравнений (3.45) – (3.47) следует, что все три составляющие сил Ван-дер-Ваальса зависят от расстояния одинаково ($\sim 1/r^6$), однако вклад всех сил в общую энергию взаимодействия различен. Обычно основной вклад дают дисперсионные силы, а индукционный эффект составляет всего 5–10 %. Для молекул с большими дипольными моментами роль ориентационных сил возрастает, и их вклад в общее взаимодействие становится сравнимым с дисперсионными силами.

При адсорбции роль дисперсионной составляющей особенно велика, если взаимодействуют неполярные молекулы конденсированных фаз, причем взаимодействие молекулы адсорбата происходит одновременно со многими атомами на поверхности адсорбента, и общая энергия взаимодействия оказывается больше. Поэтому для расчета энергии адсорбции нужно провести суммирование энергий взаимодействия каждого атома на поверхности с адсорбирующейся молекулой.

Такое суммирование, в предположении что дисперсионные силы обладают свойством аддитивности, дает выражение для энергии адсорбции:

$$U_{\text{адс}} = -\frac{\pi \cdot n \cdot c}{6x^3}, \quad (3.48)$$

где c – константа дисперсионного взаимодействия [уравнение (3.47)];

x – расстояние между адсорбирующейся молекулой и поверхностью адсорбента;

n – число атомов в единице объема твердого тела.

Из уравнения (3.48) следует, что энергия при адсорбции убывает с увеличением расстояния медленнее, чем энергия взаимодействия двух молекул, рассчитанная по уравнению (3.47).

Полная энергия взаимодействия включает в себя и энергию отталкивания, которая возникает на очень малых расстояниях из-за

перекрывания электронных оболочек атомов. Энергия адсорбции отвечает минимуму на потенциальной кривой взаимодействия молекулы с поверхностью адсорбента (рис. 3.18).

В трещинах и щелях адсорбированная молекула взаимодействует с большим числом атомов и молекул. Поэтому там выше энергия адсорбции. Однако при адсорбции заряженных частиц возможна компенсация зарядов в порах, и энергия адсорбции оказывается выше не в щелях, а на выступах, где и будет преобладать адсорбция. Кроме того, адсорбция возможна за счет образования водородных связей, особенно на поверхностях силикатного типа.

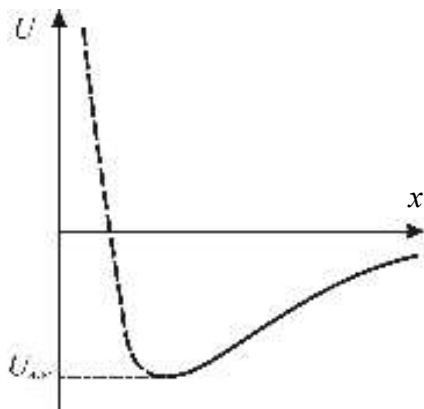


Рис. 3.18. Потенциальная кривая взаимодействия молекул с поверхностью адсорбента

3.3.2. Количественные закономерности процессов адсорбции

Количественные закономерности адсорбции делятся на две группы – закономерности, описывающие адсорбцию на *однородных поверхностях*, и закономерности для *пористых адсорбентов*. Это объясняется различием в энергетическом состоянии однородной и пористой поверхностей, и, соответственно, различием в количественном описании протекающих на них процессов адсорбции.

Фундаментальное уравнение Гиббса является общим термодинамическим уравнением, связывающим изменение поверхностной энергии с изменением химических потенциалов компонентов системы. При выводе количественных закономерностей адсорбции можно не связывать этот процесс с изменением поверхностной энергии, тем более что измерение поверхностного натяжения для твердых веществ представляет определенные трудности. Процесс адсорбции можно рассматривать как перераспределение вещества между поверхностным слоем и объемом любой фазы, предполагая, что адсорбция идет в поверхностном слое и поверхность адсорбента энергетически однородна. Адсорбцию в общем случае удобно характеризовать величиной *абсолютной адсорбции* A – количеством вещества в поверхностном слое на единицу поверхности или массы адсорбента. В случае адсорбции ПАВ, все уравнения, со-

державшие величину A , будут справедливы, так как для них гиббсовская и абсолютная адсорбции одинаковы ($\Gamma=A$).

Уравнения, количественно описывающие процесс адсорбции, обычно называют именами их авторов.

Уравнение адсорбции Генри

При выводе этого уравнения поверхностный слой будем рассматривать как отдельную фазу. Перераспределение вещества между поверхностным слоем и объемом фазы будет происходить до тех пор, пока химические потенциалы в поверхностном слое и объеме фазы не выровняются, то есть когда будет выполняться соотношение

$$\mu = \mu_s, \quad (3.49)$$

где μ_s – химический потенциал вещества в поверхностном слое;

μ – химический потенциал для объемной фазы.

Если, $\mu > \mu_s$ то адсорбция положительна (вещество переходит на поверхность). Если $\mu < \mu_s$, то адсорбция отрицательна (вещество уходит с поверхности).

Учитывая, что

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a; \quad (3.50)$$

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s, \quad (3.51)$$

где a – активность адсорбата в объемной фазе,

a_s – активность адсорбата на поверхности.

Подставляя (3.50) и (3.51) в (3.49), получаем:

$$\mu^0 + RT \ln a = \mu_s^0 + RT \ln a_s. \quad (3.52)$$

После преобразований имеем

$$\frac{a_s}{a} = e^{\frac{\mu^0 - \mu_s^0}{RT}} = \text{const} = K_\Gamma. \quad (3.53)$$

Константа K_Γ называется *константой распределения Генри*. Она не зависит от концентрации, а зависит только от температуры: $K_\Gamma = f(T)$.

Если в области малых концентраций активность можно считать равной концентрации ($a = C$, $a_s = C_s$), то поверхностная концентрация $C_s \rightarrow A$.

Из уравнения (3.53) будем иметь

$$\frac{A}{C} = K_\Gamma \quad \text{или} \quad A = K_\Gamma C. \quad (3.54)$$

Учитывая то, что $P = CRT$; $C = P/RT$, можно получить выражение адсорбции через давление

$$A = \frac{K_{\Gamma}}{RT} P \quad \text{или} \quad A = K'_{\Gamma} P. \quad (3.55)$$

Уравнения (3.54) и (3.55) выражают закон Генри для адсорбции:

величина адсорбции при малых давлениях газа (концентрациях раствора) пропорциональна давлению (концентрации).

Уравнение Генри очень простое, но иногда оно является вполне недостаточным для практических расчетов. На твердых поверхностях область действия этого закона мала из-за неоднородности поверхности. Но даже на однородной поверхности обнаруживается отклонение от линейной зависимости при увеличении концентрации (давления). Это объясняется уменьшением доли свободной поверхности, приводящим к замедлению роста адсорбции (рис. 3.19).

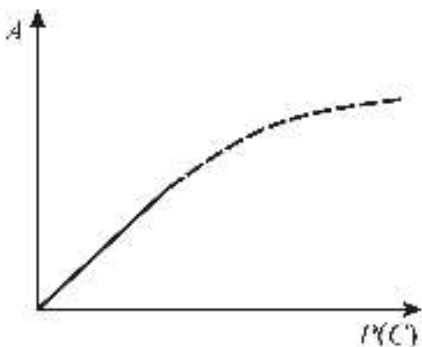


Рис. 3.19. Изотерма адсорбции при малых и средних давлениях (концентрациях)

Отклонение от закона Генри учитывает эмпирическое уравнение адсорбции, установленное Фрейндлихом и Бедекером на основе изучения адсорбции газов на твердых адсорбентах. Позднее это уравнение было теоретически обосновано Зельдовичем и оказалось также применимым для адсорбции из растворов.

Уравнение адсорбции Фрейндлиха

Уравнение эмпирическое и имеет следующий вид:
для адсорбции газов

$$A = \frac{x}{m} = KP^{1/n}, \quad (3.56)$$

для адсорбции из растворов

$$A = \frac{x}{m} = K'C^{1/n}, \quad (3.57)$$

где x — количество адсорбированного вещества;

m — масса адсорбента;

P, C — равновесные давление или концентрация;

$K, K', 1/n$ — константы, причем $n > 1$, то есть $1/n < 1$.

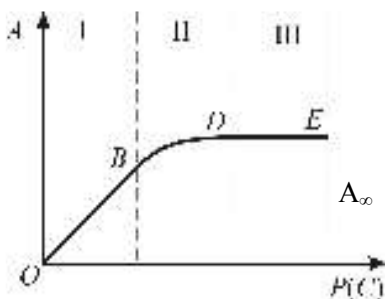


Рис. 3.20. Полная изотерма мономолекулярной адсорбции

для него постоянная $1/n$ должна быть равна единице. На участке DE наблюдается независимость адсорбции от концентрации. Чтобы уравнение (3.56) описывало этот участок, необходимо, чтобы $1/n = 0$. Но в уравнении Фрейндлиха $1/n$ – дробная величина. Следовательно, это уравнение справедливо только для переходной части изотермы на участке BD , то есть для области средних концентраций, где $0 < 1/n < 1$. Таким образом, уравнение Фрейндлиха, описывает только переходную часть изотермы, и не определяет предельную адсорбцию A_{∞} . Начальный участок OB подчиняется уравнению Генри. Учитывая то, что уравнение получено опытным путем, а экспериментальная работа в области малых и больших концентраций затруднительна, становится понятным, почему Фрейндлих получил зависимость только для средней части изотермы, то есть для области средних концентраций.

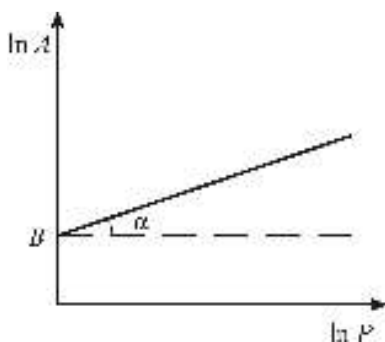


Рис. 3.21. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха

Для газов $1/n = 0,2-0,9$, для растворов $1/n = 0,2-0,5$. Величина n характеризует степень отклонения изотермы от линейности.

Рассмотрим, какие участки изотермы адсорбции описывает уравнение Фрейндлиха. В общем случае изотерма мономолекулярной адсорбции имеет три участка, из них два линейных (I и III) (рис. 3.20).

На участке OB адсорбция прямо пропорциональна концентрации,

Для нахождения констант уравнения Фрейндлиха его логарифмируют и представляют в виде линейной зависимости (рис. 3.21).

Логарифмируя (3.57), имеем

$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln P. \quad (3.58)$$

Уравнение Фрейндлиха широко используется на практике, но только для ориентировочных расчетов. Для более точных расчетов нужно пользоваться уравнением Ленгмюра.

Уравнение адсорбции Ленгмюра

Уравнение было получено на основе теории мономолекулярной адсорбции, которая была создана Ленгмюром при изучении адсорбции газов на твердых телах. Она оказалась применимой и для адсорбции на других границах раздела.

Основные положения теории:

1. Адсорбция протекает на активных центрах за счет сил физической природы. Поверхность энергетически однородна, и число активных центров постоянно для данного адсорбента.

2. Каждый активный центр удерживает только одну молекулу, которая жестко закреплена и не перемещается по поверхности, то есть адсорбция локализована.

3. Взаимодействием молекул в адсорбционных слоях можно пренебречь.

Существует несколько вариантов вывода уравнения Ленгмюра. Рассмотрим кинетический вывод. В основе вывода лежит представление о степени заполнения поверхности адсорбента θ , которая представляет собой отношение адсорбции A к величине предельной адсорбции A_∞ (A_∞ – это емкость адсорбционного монослоя или число адсорбционных центров на единицу поверхности адсорбента):

$$\theta = \frac{A}{A_\infty} . \quad (3.59)$$

Степень заполнения находится в пределах от 0 до 1. Если $A = 0$, то $\theta = 0$; если $A = A_\infty$, то $\theta = 1$, то есть $0 \leq \theta \leq 1$.

Согласно основным представлениям гетерогенной кинетики, для скорости адсорбции $v_{\text{адс}}$, то есть скорости оседания молекул на поверхность, имеем

$$v_{\text{адс}} = K_{\text{адс}} (1-\theta) C, \quad (3.60)$$

где $K_{\text{адс}}$ – константа скорости адсорбции;

C – концентрация в объеме фазы;

$(1-\theta)$ – доля свободной поверхности адсорбента;

Скорость десорбции $v_{\text{дес}}$, то есть скорость ухода молекул с поверхности, не зависит от концентрации в объеме, а зависит только от степени заполнения поверхности θ :

$$v_{\text{дес}} = K_{\text{дес}} \theta, \quad (3.61)$$

где $K_{\text{дес}}$ – константа скорости десорбции;

θ – доля занятой поверхности адсорбента;

Со временем скорость адсорбции убывает, а скорость десорбции возрастает, так как θ растет, а $1-\theta$ уменьшается. В какой-то

момент времени наступает динамическое равновесие, при котором количество адсорбирующихся молекул будет равно количеству молекул, покидающих поверхность, то есть будет выполняться равенство

$$v_{\text{адс}} = v_{\text{дес}}. \quad (3.62)$$

Подставив выражение для $v_{\text{адс}}$ и $v_{\text{дес}}$ в (3.62), будем иметь:

$$K_{\text{адс}}(1-\theta)C = K_{\text{дес}}\theta; \quad (3.63)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{\text{адс}}}{K_{\text{дес}}}C. \quad (3.64)$$

Обозначим
$$\frac{K_{\text{адс}}}{K_{\text{дес}}} = b, \quad (3.65)$$

где b – константа *адсорбционного равновесия*, равная отношению константы скорости адсорбции к константе скорости десорбции. Она характеризует *адсорбционную активность* вещества. Чем больше эта константа, тем сильнее взаимодействие адсорбата с адсорбентом.

С учетом (3.65), имеем:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = bC; \quad \theta = bC - bC\theta; \quad \theta(1+bC) = bC, \text{ отсюда}$$

$$\theta = \frac{bC}{1+bC}.$$

Заменяя θ из (3.59), получаем уравнение адсорбции Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \frac{bC}{1+bC}. \quad (3.66)$$

В форме (3.66) уравнение используют для растворов. Для газов вместо C в уравнение входит P :

$$A = A_{\infty} \frac{b'P}{1+b'P}. \quad (3.67)$$

Уравнение Ленгмюра можно записать и в другой форме, например, относительно P , оно будет иметь вид

$$P = \frac{\theta}{b'(1-\theta)}. \quad (3.68)$$

Уравнение Ленгмюра хорошо описывает изотерму адсорбции и оказывается применимым к широкому спектру концентраций (давлений).

Рассмотрим участки зависимости $A = f(C)$ (см. рис. 3.20). На участке OB (I область), когда $C \rightarrow 0$ в уравнении (3.66), $1+bC \rightarrow 1$

и $A \approx A_\infty bC$ или $A \approx K_T C$, то есть уравнение (3.66) переходит в уравнение Генри. На участке DE (III область) $C \rightarrow \infty$, дробь $\frac{bC}{1+bC} \rightarrow 1$, а $A \rightarrow A_\infty$, что отвечает насыщению поверхностного слоя. На участке BD уравнение (3.66) применимо в полной форме. Следовательно, уравнение описывает все области концентраций, оно применимо как к малым, так и к большим, и средним концентрациям. Изотерму, представленную на рис. 3.20, называют ленгмюровской.

Уравнение Ленгмюра является более общим уравнением, включающим в себя уравнение Генри. Коэффициенты уравнения (3.66) можно найти графически, представляя его в линейной форме. Для этого выразим из (3.66) величину C/A :

$$A(1 + bC) = A_\infty bC; \quad C = \frac{A(1 + bC)}{A_\infty b}; \quad \frac{C}{A} = \frac{(1 + bC)}{A_\infty b};$$

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_\infty b} + \frac{1}{A_\infty} C. \quad (3.69)$$

Уравнение (3.69) является уравнением Ленгмюра в линейной форме, которое позволяет определить оба постоянных параметра адсорбционного уравнения. В координатах $\frac{C}{A} = f(C)$ имеем линейную зависимость. Определив A_∞ , находим b (рис. 3.22).

Теория Ленгмюра имеет большое значение в описании достаточно сложных реальных процессов. Она дает хотя и приближенные, но простые выражения, вполне приемлемые для практических расчетов. К недостаткам теории можно отнести отсутствие учета взаимодействия адсорбированных молекул между собой и взаимодействие адсорбционного центра не с одной, а с несколькими молекулами. Для более точных расчетов нужно пользоваться уравнением Фрумкина:

$$P = \frac{\theta}{b'(1 - \theta)e^{K\theta}}, \quad (3.70)$$

где K – константа, учитывающая взаимодействие адсорбированных молекул. Если нет взаимо-

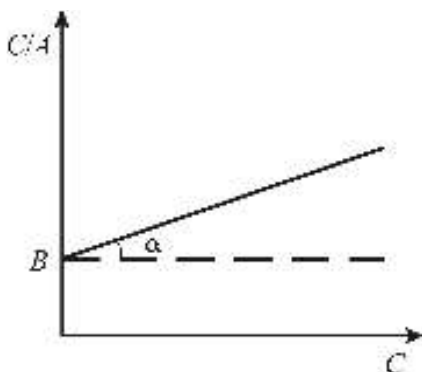


Рис. 3.22. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

действия, то $K = 0$ и уравнение (3.70) переходит в (3.68). Применяют также уравнение Киселева:

$$P = \frac{\theta}{b'(1 - \theta)(1 + K_n \theta)}, \quad (3.71)$$

где K_n – константа, учитывающая взаимодействие адсорбционного центра с несколькими молекулами.

Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

При низких температурах и больших концентрациях адсорбата адсорбция на твердой поверхности протекает с образованием нескольких слоев. Это явление называется *полимолекулярной адсорбцией*. На графике $A = f(P)$ полимолекулярная адсорбция представляется в виде S-образной кривой (рис. 3.23).

На участке *OBD* образуется мономолекулярный насыщенный слой. Однако мономолекулярный слой не полностью компенсирует поверхностную энергию, и остается возможность влияния поверхностных сил на второй, третий и так далее слои. В результате, в области, близкой к насыщению при $P \rightarrow P_s$, после замедления роста адсорбция начинает резко возрастать и заканчивается конденсацией пара (участок *DE*).

Участок монослоя *OBD* описывается теорией Ленгмюра, но для полимолекулярной адсорбции теория Ленгмюра не применима. Впервые энергетическая теория полимолекулярной адсорбции была развита Поляни. Однако более применимой в настоящее время и обобщающей все теории полимолекулярной адсорбции является теория БЭТ. Свое название она получила от имен авторов, ее основавших (Брунауэр, Эммет и Теллер).

Основные положения теории:

1. На поверхности адсорбента имеются активные центры, каждый из которых удерживает одну молекулу. Молекулы первого слоя являются активными центрами для молекул второго слоя, во втором – для третьего и т. д.

2. Молекулы удерживаются в адсорбционных слоях за счет дальнодействующих сил физической природы, то есть химическое взаимодействие отсутствует.

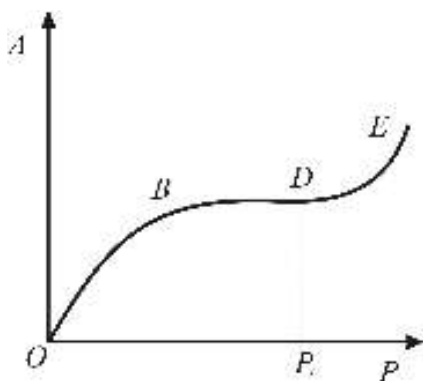


Рис. 3.23. Изотерма полимолекулярной адсорбции

3. Молекулы в адсорбционных слоях друг с другом не взаимодействуют.

Таким образом, положения теории БЭТ, в основном, те же, что и в теории Ленгмюра, кроме одного: адсорбированные молекулы могут быть активными центрами для новых слоев. Авторы приняли, что во всех слоях, кроме первого, адсорбция идет в результате конденсации с константой конденсации $K_L = 1/P_S$. Вывод уравнения теории БЭТ также кинетический и подобен выводу уравнения в теории Ленгмюра, но с более громоздкими выражениями. Опуская подробный вывод, запишем конечное уравнение теории БЭТ и проанализируем его:

$$A = A_{\infty} \frac{KP/P_S}{(1 - P/P_S)[1 + P(K-1)/P_S]}, \quad (3.72)$$

где A_{∞} – предельная адсорбция в первом мономолекулярном слое;

K – константа, характеризующая энергию взаимодействия в адсорбционном слое, равная отношению константы равновесия адсорбции в монослое к константе конденсации ($K = b/K_L$);

P – равновесное давление пара в объеме;

P_S – давление насыщенного пара.

P/P_S – относительное давление пара.

Увеличение K приводит к росту A в монослое, и вид изотермы адсорбции меняется (рис. 3.24). Это означает, что взаимодействие адсорбент-адсорбат выше, чем адсорбат-адсорбат, то есть молекулы легче адсорбируются, чем конденсируются.

Теория БЭТ представляет собой обобщенную теорию Ленгмюра, поскольку при малых относительных давлениях P/P_S уравнения БЭТ переходит в уравнение Ленгмюра:

если $P/P_S \ll 1$, то

$$A = A_{\infty} \frac{KP/P_S}{1 + KP/P_S};$$

если $K/P_S = b$, то

$$A = A_{\infty} \frac{bP}{1 + bP}. \quad (3.73)$$

При дальнейшем уменьшении P имеем уравнение Генри:

$$A = A_{\infty} bP \quad \text{или} \quad A = K_1 P. \quad (3.74)$$

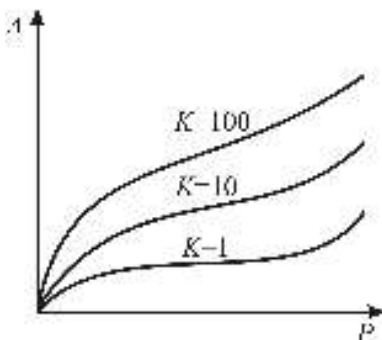


Рис. 3.24. Изотермы полимолекулярной адсорбции при разных величинах постоянной K

Для нахождения констант уравнения (3.72) представим его в виде линейной зависимости (рис. 3.25). Для этого сделаем некоторые преобразования:

$$\begin{aligned}\frac{A(1 - P/P_s)}{P/P_s} &= \frac{A_\infty \cdot K}{1 + P/P_s(K-1)}; \\ \frac{A(P_s - P)}{P} &= \frac{A_\infty \cdot K}{1 + P/P_s(K-1)}; \\ \frac{P}{A(P_s - P)} &= \frac{1 + P/P_s(K-1)}{A_\infty \cdot K}; \\ \frac{P}{A(P_s - P)} &= \frac{1}{A_\infty \cdot K} + \frac{K-1}{A_\infty \cdot K} \cdot \frac{P}{P_s}.\end{aligned}\quad (3.75)$$

Уравнение (3.75) является уравнением прямой в соответствующих координатах:

$$y = \frac{P}{A(P_s - P)}; \quad x = \frac{P}{P_s}.$$

По оси абсцисс давление выражено в долях от давления насыщенного пара (рис. 3.25). Часто в литературе линейную форму уравнения БЭТ представляют в координатах:

$$y = \frac{P/P_s}{(1 - P/P_s)A}; \quad x = \frac{P}{P_s}.$$

Определив A_∞ , можно найти удельную площадь адсорбента:

$$S_{уд} = A_\infty \cdot N_A \cdot S_0, \quad (3.76)$$

где S_0 – площадь, занимаемая молекулой адсорбата;

N_A – число Авогадро.

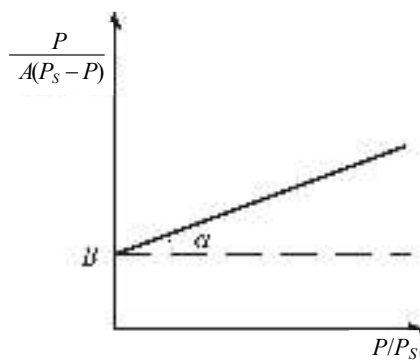


Рис. 3.25. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ

Теория БЭТ широко используется в практике для нахождения адсорбированного количества вещества при данных P и T , а также для нахождения удельной поверхности адсорбента $S_{уд}$. Теории БЭТ свойственны некоторые ограничения. В теории не учитывается энергетическая неоднородность поверхности. При $P/P_s < 0,05$ на результатах сказывается энергетическая неоднородность поверхности по энергии, так как энергия адсорбции

выше, чем средние значения. При $P/P_S > 0,5$ сказывается взаимодействие между адсорбированными молекулами. Поэтому теория БЭТ применима в области $0,05 < P/P_S < 0,5$. В теории также предполагается, что площадь адсорбционных слоев постоянна. На самом деле, по мере увеличения числа слоев, доступная площадь для адсорбции уменьшается. Однако эти ограничения не затрагивают принципиальной основы теории БЭТ и она до настоящего времени находит большое применение в современных работах.

3.4. Лабораторная работа № 2

"АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ–ГАЗ"

Цель работы	Количественное изучение поверхностного натяжения и закономерностей адсорбции на границе раствор–воздух; сравнение поверхностной активности различных поверхностно-активных веществ, определение основных характеристик адсорбционного слоя.
--------------------	---

Особенностью дисперсных систем, как было показано ранее, является наличие огромной межфазной поверхности. Поверхностный слой обладает избыточной или поверхностной энергией G_S , которая является произведением двух величин – поверхностного натяжения σ и суммарной поверхности раздела S : $G_S = \sigma \cdot S$.

Как известно, любые процессы протекают самопроизвольно, если они сопровождаются уменьшением свободной энергии. Снижение поверхностной энергии может быть достигнуто двумя путями: за счет уменьшения поверхностного натяжения и за счет уменьшения поверхности раздела. В связи с этим все поверхностные явления делятся на две группы.

Первая группа явлений – это явления, происходящие при постоянстве поверхностного натяжения, а уменьшение поверхностной энергии G_S обусловлено снижением поверхности раздела фаз S . Это снижение может быть реализовано за счет укрупнения частиц, а также образования сферической или идеально гладкой поверхности.

Вторая группа явлений связана со снижением поверхностной энергии σ при неизменной величине поверхности раздела S . К ним относятся: *тепловые процессы* (при смачивании, адгезии, образование новой поверхности), *механические процессы* (капиллярные явления), электрические (явления возникновения двойного электрического слоя, электрокинетические явления), *химические процессы* (адсорбция, адгезия) и др. (рис. 3.26).



Рис. 3.26. Схема снижения поверхностной энергии в дисперсных процессах

Адсорбция – наиболее распространенное поверхностное явление. Чаще всего адсорбция представляет собой процесс самопроизвольного концентрирования вещества в поверхностном слое, в результате которого уменьшается поверхностное натяжение. Связь между избытком i -компонента в поверхностном слое Γ_i и снижением поверхностного натяжения σ выражается фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса (3.36).

Для разбавленного двухкомпонентного раствора оно имеет вид уравнения (3.40): $\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$. Из уравнения Гиббса (3.40) вы-

текает понятие поверхностной активности (3.41): $g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{c \rightarrow 0}$, ко-

торая графически определяется как тангенс угла наклона ($\operatorname{tg} \alpha_0$) изотермы поверхностного натяжения для поверхностно-активных веществ ПАВ в точке пересечения ее с осью ординат (т. σ_0 , рис. 3.27).

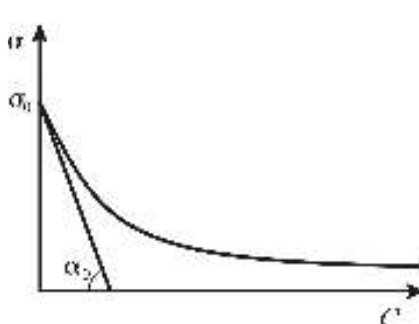


Рис. 3.27. Изотерма поверхностного натяжения для ПАВ

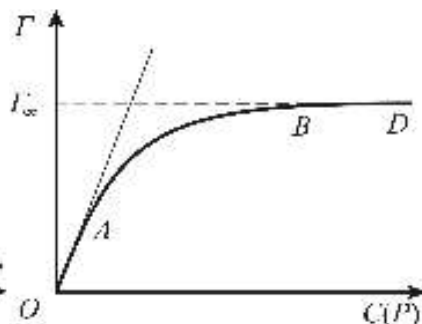


Рис. 3.28. Изотерма адсорбции для ПАВ

Величина адсорбции Γ зависит от ряда факторов (концентрации, давления, температуры и др.). Зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбированного вещества при $T = \text{const}$ называется *изотермой* адсорбции (п. 3.2.1). Типичная изотерма адсорбции для ПАВ, представленная на рис. 3.28, имеет вид изотермы мономолекулярной адсорбции (см. рис. 3.20) с двумя линейными участками OA и BD и одним криволинейным участком AB .

Изотерма мономолекулярной адсорбции хорошо описывается общим уравнением Ленгмюра (3.66), которое для поверхностно-активных веществ (ПАВ) можно записать:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c},$$

где Γ_{∞} – *емкость монослоя* или *предельная величина адсорбции*, представляющая собой число молей ПАВ, приходящихся на 1 единицу поверхности в насыщенном адсорбционном слое;

b – константа адсорбционного равновесия.

Важны экстраполяционные следствия из уравнения Ленгмюра. При малых концентрациях или давлениях, когда $c \rightarrow 0$, $bc \rightarrow 0$ (участок OA), получаем $\Gamma = \Gamma_{\infty} bc$, что соответствует линейному росту адсорбции с увеличением концентрации. При больших концентрациях, когда $bc \gg 1$ (участок BD), уравнение переходит в соотношение $\Gamma = \Gamma_{\infty}$. Этот случай отвечает насыщению, когда вся поверхность покрывается монослоем адсорбата (рис. 3.29).

Величина предельной адсорбции Γ_{∞} характеризующая такой слой, не зависит от длины молекул ПАВ, а определяется лишь площадью полярной части. Для данного гомологического ряда Γ_{∞} остается постоянной.

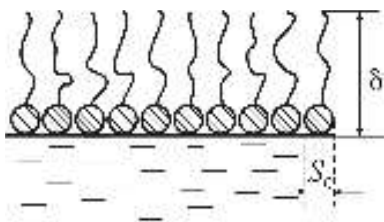


Рис. 3.29. Строение насыщенного адсорбционного слоя

Для многих систем адсорбция растворенного вещества на границе раздела жидкость – газ может быть оценена по измерению поверхностного натяжения. На основании экспериментального изучения поверхностного натяжения и адсорбции на границе жидкость – газ было установлено эмпирическое правило Дюкло-Траубе (п. 3.2.4),

которое математически можно записать в виде (3.42): $g_{n+1}/g_n = 3,2$.

Правило Дюкло-Траубе справедливо только для комнатных температур, разбавленных растворов и полярных растворителей. В неполярных растворителях правило становится *обратным*, т. е. с увеличением длины неполярной части молекулы ее поверхностная активность не возрастает, а падает.

3.4.1. Содержание работы

1. Исследовать зависимость поверхностного натяжения на границе водный раствор – воздух от концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ) для трех серий растворов. Построить изотермы поверхностных натяжений $\sigma = f(C_{\text{ПАВ}})$.

2. Проверить выполнение правила Дюкло-Траубе.

3. Построить изотерму адсорбции $\Gamma = f(C_{\text{ПАВ}})$ с использованием уравнения Гиббса только для одного ПАВ (по заданию).

4. Построить зависимость $C/\Gamma = f(C)$ и найти величину предельной адсорбции Γ_∞ .

5. Рассчитать параметры адсорбционного слоя S_0 и δ (размеры молекулы ПАВ) с использованием данных о величине Γ_∞ .

Описание лабораторной установки

Наиболее удобным и универсальным методом измерения поверхностного натяжения является *метод наибольшего давления пузырьков*, предложенный П. А. Ребиндером. Пузырек газа в глубине жидкости находится под давлением со стороны жидкости, стремящимся уменьшить его. Это давление определяется формулой Лапласа (вывод уравнения Лапласа см. в подглаве 3.8):

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \sigma}{r}, \quad (3.77)$$

где r – радиус кривизны пузырька; σ – поверхностное натяжение.

Для того чтобы найти σ , нужно измерить ΔP . Метод состоит в том, что измеряется давление, требуемое для проскока пузырька из

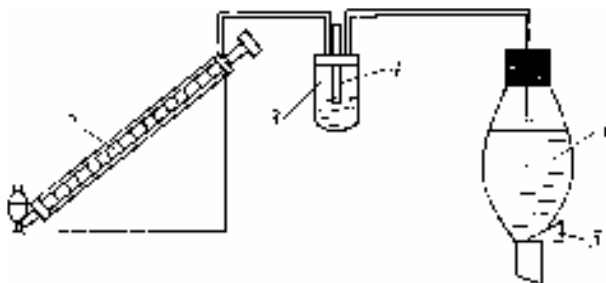


Рис. 3.30. Схема прибора для определения поверхностного натяжения по методу наибольшего давления газовых пузырьков (метод Ребиндера)

капилляра с радиусом r , опущенного в исследуемую жидкость. Схема простейшего прибора Ребиндера для измерения поверхностного натяжения приведена на рис. 3.30.

В сосуд 3 заливается дистиллированная вода, примерно на $1/3$ высоты так, чтобы стеклянный капилляр 4 только касался поверхности, слегка приподнимая жидкость. Для того чтобы создать разрежение в сосуде (все соединения должны быть герметичными), через кран 5 следует вылить немного воды из делительной воронки 1. При этом увеличивается разность между уровнями жидкости в манометре 2, в результате чего на конце капилляра появляется пузырек воздуха. В момент проскакивания пузырька воздуха через капилляр происходит изменение давления в системе, которое фиксируется по максимальной разности уровней жидкости в манометре. Измерение проводят не менее трех раз и берут в расчет среднее значение.

Скорость проскакивания пузырьков воздуха регулируют краном делительной воронки. Время образования пузырьков воздуха должно быть 10–20 секунд. Если при открывании крана вода не течет, значит в резиновые шланги попала жидкость. Необходимо снять шланги и вылить из них воду. Если по мере истечения воды из воронки не наблюдается проскакивания пузырька через капилляр, необходимо плотнее закрыть пробкой сосуд. Для повышения точности отсчета разностей уровней используют наклонный манометр.

Внимание! При измерении σ в серии растворов разных концентраций всегда начинают с наиболее разбавленного раствора. Так можно избежать изменения концентрации растворов из-за присутствия остатков растворов больших концентраций. Даже небольшое изменение концентрации раствора может значительно повлиять на величину поверхностного натяжения. Отнесение этой величины к исходной концентрации ПАВ заведомо дает искажение экспериментальной зависимости $\sigma = f(C)$.

При замене раствора одного ПАВ на другой необходимо сосуд и капилляр тщательно промыть водой, а в случае необходимости, – хромовой смесью и снова водой. Промывание проводить до тех пор, пока показания на манометре не будут соответствовать показаниям для чистого растворителя – H_2O ($h=h_0$).

При работе с установкой необходимо выполнять следующие правила:

1) не производить никаких опытов в нечистой посуде, посуду мыть сразу же после опыта;

2) при приготовлении растворов поверхностно-активных веществ пользоваться грушей;

3) осторожно обращаться со стеклянными частями установки для измерения поверхностного натяжения, особенно со стеклянным капилляром прибора Ребиндера.

3.4.2. Методика проведения эксперимента

В качестве поверхностно-активных веществ исследуют пропильный, бутиловый и амиловый спирты. Готовят растворы в мерных колбах на 50 мл из исходной концентрации спиртов, равной 0,2 М. Растворы доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают (табл. 3.2). Измерение поверхностного натяжения растворов проводят на приборе Ребиндера.

Таблица 3.2

№ опыта	Концентрация растворов	Объем исходного раствора спирта, мл	Объем H_2O , мл
1	0,025	6,3	43,7
2	0,05	12,6	37,4
3	0,10	25	25
4	0,15	38	12
5	0,2	50	0

Экспериментально находят уровень жидкости в манометре h при просакивании пузырька для каждого раствора. Расчет величины поверхностного натяжения для растворов поверхностно-активного вещества различных концентраций проводят по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{h}{h_0}, \quad (3.78)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды (стандартной жидкости);

h_0 – максимальная высота столба жидкости в манометрической трубке при работе с водой, мм;

h – максимальная высота столба жидкости в манометрической трубке при работе с исследуемым раствором, мм.

Уравнение (3.78) легко получается, если записать уравнение Лапласа для двух жидкостей с поверхностными натяжениями σ и σ_0 :

$$\sigma = \frac{r}{2} \cdot \Delta P \quad \text{и} \quad \sigma_0 = \frac{r}{2} \cdot \Delta P_0.$$

Путем деления этих уравнений получим:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\Delta P}{\Delta P_0} = \frac{h}{h_0}.$$

С учетом того, что поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей падает с ростом температуры (п. 3.1.4), величину σ_0 рассчитывают для температуры опыта по уравнению

$$\sigma_0 = 73,5 - 0,15 \cdot (t - 15) \left[\text{мДж/м}^2 \right]. \quad (3.79)$$

Данные для каждого раствора, начиная со стандартной жидкости (H_2O), заносят в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Концентрация раствора ПАВ	h , мм	σ , мДж/м ²	Z , мДж/м ²	Γ , кмоль/м ²	C/Γ
Пропиловый спирт 0(H_2O) 0,025 0,05 0,1 0,15 0,2	$h_0=$	$\sigma_0=$			
Бутиловый спирт 0(H_2O) 0,025 0,05 0,1 0,15 0,2	$h_0=$	$\sigma_0=$			
Амиловый спирт 0(H_2O) 0,025 0,05 0,1 0,15 0,2	$h_0=$	$\sigma_0=$			

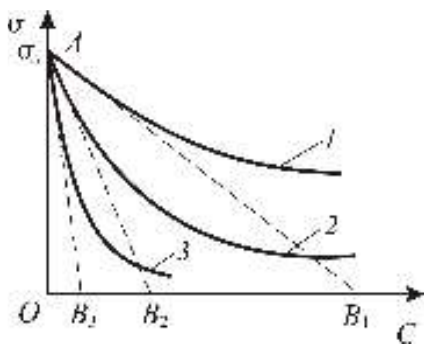


Рис. 3.31. Изотермы поверхностного натяжения для членов гомологического ряда: 1 – пропиловый спирт; 2 – бутиловый спирт; 3 – амиловый спирт

Строят изотермы поверхностных натяжений для трех спиртов. Для этого из полученных значений h_0 и h по формуле (3.78) рассчитывают величины σ , а данные заносят в табл. 3.2. Далее рассчитывают отношение поверхностных активностей соседних гомологов и сравнивают с теоретическим по правилу Дюкло-Траубе:

$$\frac{g_{C_4H_9OH}}{g_{C_3H_7OH}} \quad \text{и} \quad \frac{g_{C_5H_{11}OH}}{g_{C_4H_9OH}}$$

Характер изотерм поверхностного натяжения для гомологов показан на рис. 3.31.

Чтобы проверить правило Дюкло-Траубе, достаточно найти отношение отрезков, отсекаемых на оси абсцисс касательными, проведенными к кривым в точку пересечения с осью ординат (OB_1 , OB_2 , OB_3).

Например:

$$g_2 = \frac{OA}{OB_2}; \quad g_3 = \frac{OA}{OB_3}; \quad \frac{g_3}{g_2} = \frac{OA \cdot OB_2}{OB_3 \cdot OA} = \frac{OB_2}{OB_3}.$$

3.4.3. Обработка результатов

Построение изотермы адсорбции

Изотерму адсорбции $\Gamma = f(C)$ строят только для одного ПАВ (по заданию). Для нахождения этой зависимости пользуются уравнением Гиббса (3.40), из которого следует, что для нахождения величин адсорбции Γ при разных концентрациях нужно знать величину производной $d\sigma/dC$. Для этого полученную изотерму поверхностного натяжения графически дифференцируют, то есть находят значение производной для ряда точек на кривой. На рис. 3.32 показана касательная, проведенная к кривой 1 в произвольной точке M , и прямая, параллельная оси абсцисс.

Из рис. 3.32 видно, что $d\sigma/dC = \operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \alpha'$, а $\operatorname{tg} \alpha' = Z/C$, откуда $-d\sigma/dC = Z/C$. Подставив значение $-d\sigma/dC$ в уравнение Гиббса, получим

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = \frac{Z}{R \cdot T}. \quad (3.80)$$

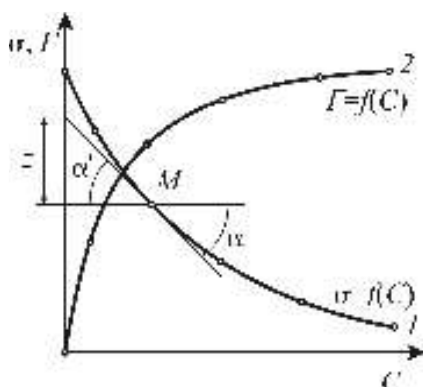


Рис. 3.32. Изотермы поверхностного натяжения (1) и адсорбции (2)

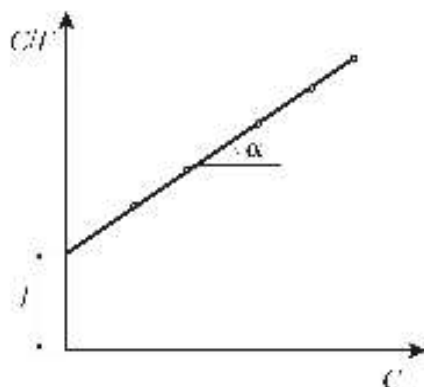


Рис. 3.33. График для определения величины предельной адсорбции

Таким путем подсчитывают величины адсорбции Γ (кмоль/м²) для ряда точек на кривой и по рассчитанным данным строят изотерму адсорбции (кривая 2).

Газовая постоянная $R = 8,314 \cdot 10^6$ мДж \cdot К⁻¹ \cdot кмоль⁻¹.

Расчет величины предельной адсорбции Γ_∞

Для нахождения Γ_∞ используют уравнение Ленгмюра в линейной форме (3.69): $\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot b} + \frac{1}{\Gamma_\infty} \cdot C$. Данное уравнение явля-

ется уравнением прямой в координатах $C/\Gamma = f(C)$ (рис. 3.33). Очевидно, что тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $1/\Gamma_\infty$, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, $l = 1/\Gamma_\infty b$.

Определение параметров адсорбционного слоя

Площадь молекулы S_0 (посадочную площадку) и толщину адсорбционного слоя (или длину молекул) δ рассчитывают по формулам: (3.43) и (3.44), зная величину Γ_∞ , молекулярную массу поверхностно-активного вещества M и плотность поверхностно-активного вещества ρ :

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N_A}, \quad \delta = \frac{\Gamma_\infty \cdot M}{\rho},$$

где N_A — число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹.

Значение величины посадочной площадки S_0 (прил. В табл. В.7) позволяет рассчитывать минимальное количество поверхностно-активного вещества Q_{\min} , которого достаточно для образования моно-

молекулярного адсорбционного слоя по всей площади поверхности S :

$$Q_{\min} = \frac{S}{S_0 \cdot N_A} = \Gamma_{\infty} \cdot S(\text{кмоль}).$$

Сопоставляя вычисленное значение толщины слоя с длиной молекулы, известной из ее строения, можно сделать заключение об ориентации молекул поверхностно-активного вещества в адсорбционном слое.

Значение плотности изучаемых спиртов при различных температурах приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Вещество	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³ при t , °C		
	15	20	30
Пропиловый спирт C_3H_7OH	0,8075	0,8044	0,8015
Бутиловый спирт C_4H_9OH	0,8133	0,8086	0,8020
Амиловый спирт $C_5H_{11}OH$	0,8129	0,8073	0,8017

Содержание отчета

В отчете кратко описывают методику измерения поверхностного натяжения, приводят схему прибора, подробно описывают все расчеты σ , Γ , и C/Γ и значения заносят в табл. 3.2. Рассчитывают коэффициенты Траубе, величины Γ_{∞} , S_0 и δ . Графики и таблицы прилагают.

Перечень таблиц и графиков к отчету:

1. Таблица 3.2 с экспериментальными и расчетными данными.
2. Графики $\sigma = f(C_{\text{ПАВ}})$ для трех веществ.
3. График $\Gamma = f(C_{\text{ПАВ}})$ для одного вещества.
4. График $C/\Gamma = f(c)$.
5. Расчет величин Γ_{∞} , S_0 и δ .
6. Расчет коэффициента Траубе для двух пар гомологов:

$$\frac{g_{C_4H_9OH}}{g_{C_3H_7OH}} \quad \text{и} \quad \frac{g_{C_5H_{11}OH}}{g_{C_4H_9OH}}$$

Делают вывод об ориентации молекул ПАВ в адсорбционном слое, сравнивая найденные величины с теоретическими. Табличные значения для спиртов находятся в пределах $S_0 = (25...30) \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, или $25...30 \text{ \AA}^2$. Величина δ зависит от числа атомов углерода в молекуле ($\delta / n_c = 1,3 \text{ \AA}$) и ее ориентации в адсорбционном слое.

3.4.4. Вопросы и задачи

Перечень контрольных вопросов

1. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение.
2. Классификация поверхностных явлений.
3. Какие поверхностные явления связаны с уменьшением межфазной поверхности?
4. Какие поверхностные явления связаны со снижением поверхностного натяжения?
5. Поверхностная активность. Поверхностно-активные вещества.
6. В чем состоят различия между физической и химической адсорбцией?
7. Адсорбция, теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.
8. Адсорбционное уравнение Гиббса, его формы.
9. Правило Дюкло-Траубе и условия его выполнения.
10. Как определить экспериментально константы уравнения Ленгмюра?
11. Почему измерение поверхностного натяжения серии растворов нужно начинать всегда с наиболее разбавленного?
12. Как рассчитываются величины адсорбции и предельной адсорбции?
13. Каков физический смысл предельной адсорбции?
14. Определение размеров молекул ПАВ.

Задачи

1. Какова площадь в м^2 , приходящаяся на одну молекулу изомасляной кислоты на поверхности раздела водный раствор–воздух, если предельная адсорбция $\Gamma_\infty = 5,42 \cdot 10^{-9}$ кмоль/ м^2 ?
2. Найдите площадь, приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое анилина на поверхности водного раствора, если $\Gamma_\infty = 6 \cdot 10^{-9}$ кмоль/ м^2 .
3. Вычислите поверхностное натяжение анилина на границе с воздухом при 292 К, если методом наибольшего давления пузырьков получены следующие данные: давление пузырька при проскакивании его в воду равно $11,82 \cdot 10^2$ Н/м, а в анилин – 711,5 Н/м. Поверхностное натяжение воды $\sigma_0 = 72,55 \cdot 10^{-3}$ Н/м.
4. При адсорбционном насыщении при 20 °С площадь, занимаемая одной молекулой изобутилового спирта, $S_0 = 2,97 \cdot 10^{-19}$ м^2 . Вычислить максимальную величину адсорбции Γ_∞ изобутилового спирта на поверхности раздела водный раствор–воздух.
5. Вычислите длину молекулы церотиновой кислоты, адсорбированной из ее бензольного раствора на поверхности воды. Попе-

речное сечение молекулы (по данным Ленгмюра) равно $2,5 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$, молекулярная масса – 410,43 кг/кмоль, а плотность – 836 кг/м³.

6. Вычислите длину молекулы масляной кислоты, адсорбированной на поверхности раздела водный раствор–воздух, если площадь поперечного сечения ее молекулы равна $2,2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$. Плотность масляной кислоты 978 кг/м³. Молекулярная масса равна 88 кг/кмоль.

7. Известно, что при образовании насыщенного адсорбционного слоя ПАВ на границе жидкость–газ толщиной 20,4 Å, площадь занимаемая молекулой ПАВ составляет 28 Å². Рассчитать молекулярную массу ПАВ, если его плотность равна 890 кг/м³.

8. Вычислите площадь, занимаемую 1 молем ПАВ при образовании насыщенного монослоя, если известно, что его молекулярная масса равна 98 кг/кмоль, плотность 970 кг/м³, а толщина слоя составляет 5,6 Å.

3.5. АДСОРБЦИЯ НА ПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

Пористые адсорбенты представляют собой твердые тела, внутри которых имеются поры и внутренняя поверхность. Тип таких систем Г/Т или Ж/Т. Когда размеры пор становятся соизмеримыми с размерами молекул, представление о внутренней поверхности теряет смысл. Примеров пористых тел можно привести множество, среди которых есть как природные, так и специально изготовленные: уголь, торф, древесина, почва, кожа, бумага, силикагель, алюмогель, никель Ренея и т. д.

Для количественной характеристики пористых тел используют следующие параметры:

1. *Пористость*: $P = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{общ}}} \cdot 100 \%$ – это отношение общего объема

пор к общему объему тела. Пористость выражают как в процентах, так и в долях.

2. *Удельный объем пор*: $V_{\text{уд}} = \frac{V_{\text{пор}}}{m}$ – это отношение общего объема пор к массе пористого тела.

3. *Удельная поверхность пор*: $S_{\text{уд}} = \frac{S}{V}$ – это отношение общей поверхности пор к объему тела.

4. *Распределение пор по размерам*: $V_{\text{пор}} = F(r)$ – интегральные кривые и $\frac{\partial V_{\text{пор}}}{\partial r} = f(r)$ – дифференциальные кривые.

В отличие от адсорбции на телах с ровной поверхностью, адсорбция на пористых телах значительно выше и зависит от строения и размера пор. Увеличение пористости адсорбентов приводит не только к увеличению удельной поверхности, но и обеспечивает конденсацию пара при давлениях, меньших, чем для ровной поверхности, если размеры пор достаточно малы. Кроме того, в микропористых телах наблюдается увеличение энергии адсорбции, вследствие перекрывания поверхностных сил, и резкое возрастание величины адсорбции. Поэтому пористые адсорбенты широко применяют в промышленности: например в гетерогенном катализе, в процессах рекуперации (до 95 % всех растворителей возвращают в производство), при улавливании различных выбросов и собирании примесей. Последнее имеет огромное значение для решения экологических задач.

Пористые тела классифицируются в соответствии с размерами пор следующим образом (классификация предложена М. М. Дубининым):

1. *Макропористые тела* ($r > 2000\text{\AA}$, $S_{уд}$ достигает тысяч $\text{м}^2/\text{кг}$). В таких порах кривизной поверхности можно пренебречь по сравнению с размерами молекул. Для количественного описания адсорбции в порах такого размера применимы уравнения Генри и Ленгмюра.

2. *Мезопористые (переходнопористые) тела* – ($r = 20\text{--}2000\text{\AA}$, $S_{уд} \approx 10^3\text{--}10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$). В порах таких адсорбентов идет полимолекулярная адсорбция, которая может заканчиваться капиллярной конденсацией при образовании вогнутого мениска. Процессы адсорбции и капиллярной конденсации описываются уравнениями БЭТ и Кельвина (Томсона).

3. *Микропористые тела* ($r = 5\text{--}20\text{\AA}$, $S_{уд} = 10^5\text{--}10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$). Процесс адсорбции описывается специальной теорией Дубинина – теорией объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

3.5.1. Характеристика капиллярной конденсации

Полимолекулярная адсорбция на переходнопористых адсорбентах заканчивается капиллярной конденсацией, которая количественно описывается уравнением Кельвина (Томсона):

$$\ln \frac{P}{P_s} = - \frac{2\sigma V_m}{RTr}. \quad (3.81)$$

В уравнении (3.81) берется знак "–", так как неперенным условием капиллярной конденсации является смачивание поверхно-

сти конденсирующейся жидкостью и образование в порах вогнутой поверхности с отрицательной кривизной. Уравнение (3.81) записано для шарового мениска, для цилиндрического – кривизна будет в два раза меньше (см. п. 3.8.1).

Многообразную пористую структуру тел можно свести к коническим и цилиндрическим (двух типов) порам. Поэтому процесс капиллярной конденсации обычно моделируется при помощи трех видов пор (рис. 3.34):

1. Конденсация в *конических порах* начинается со дна, где кривизна наибольшая. По мере заполнения радиус поры увеличивается, а кривизна уменьшается, следовательно, требуется большее давление для заполнения пор. Десорбция идет по той же кривой, то есть процесс обратим.

2. В *цилиндрических порах, открытых с одного конца*, конденсация также идет со дна, где максимальная кривизна, а при достижении давления насыщения, идет заполнение пор мгновенно при определенном постоянном радиусе r , так как поры цилиндрические, и радиус мениска не меняется. Процесс также обратим.

3. В *цилиндрических порах, открытых с двух сторон*, вначале конденсация идет при большем давлении пара на цилиндрической поверхности с меньшей кривизной. Десорбция же идет со сферической поверхности, имеющей большую кривизну, и, как следует из уравнения Кельвина (Томсона), при меньших давлениях. Процесс является необратимым и характеризуется возникновением *петли капиллярного гистерезиса*. Он

возникает при наличии в порах адсорбированного воздуха, препятствующего смачиванию стенок конденсатом.

Кривую капиллярной конденсации (десорбционную ветвь) можно использовать для расчета структурной кривой адсорбента, то есть рассчитать эффективные размеры пор тела. Для этого используют уравнение (3.81). Задавая радиус r и мольный объем сконденсированной жидкости $V_M = M/\rho$, где M –

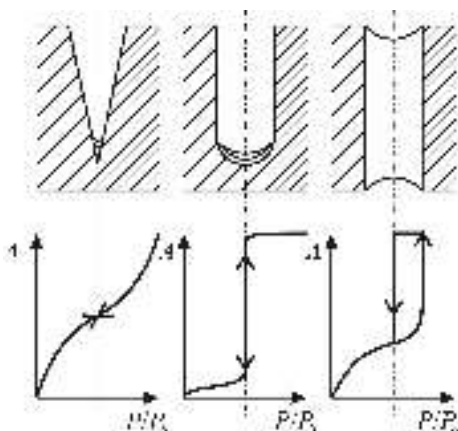


Рис. 3.34. Изотермы капиллярной конденсации в порах различной формы

молекулярная масса жидкости, ρ – плотность жидкости, определяют значение P , а по кривой капиллярной конденсации находят соответствующее значение A . Далее вычисляют объем пор $V_{\text{пор}} = A \cdot V_M$ и строят интегральную зависимость $V_{\text{пор}} = F(r)$, а также дифференциальную $\partial V_{\text{пор}} / \partial r = f(r)$. Интегральная кривая показывает общий объем пор данной фракции с радиусами, меньше или больше r . Дифференциальная кривая показывает вероятность существования пор данного радиуса. По ней можно судить об однородности адсорбента.

3.5.2. Адсорбция на микропористых адсорбентах

В микропористых телах размеры пор становятся соизмеримыми с размерами молекул, и каждая молекула непосредственно взаимодействует со стенками поры. Для такого вида адсорбции нужна особая теория, которая была создана Дубининым и получила название *теории объемного заполнения микропор* (ТОЗМ). Для количественного описания адсорбции на микропористых телах как основной параметр используют не поверхность, а объем микропор, причем уравнения адсорбции Генри, Ленгмюра, БЭТ оказываются неприменимыми.

Базой для теории Дубинина явилась энергетическая теория Поляни, разработанная для полимолекулярной адсорбции.

Основные положения теории Поляни:

1. Адсорбция определяется силами физической природы, основной вклад в которые вносят дальнотействующие дисперсионные силы, не зависящие от температуры.
2. Адсорбционные силы действуют в адсорбционном пространстве, и по мере удаления от поверхности их действие ослабевает.
3. Взаимодействие молекул в адсорбционных слоях не учитывается.

В теории проводится аналогия между адсорбцией и конденсацией пара. Предполагается, что в результате взаимодействия с поверхностью газ сжимается до давления насыщения P_s и переходит в жидкость. Возникающий при этом адсорбционный объем жидкости связан с величиной адсорбции простым соотношением:

$$V = AV_m, \quad (3.82)$$

где V – адсорбционный объем;

A – абсолютная адсорбция в молях;

V_m – мольный объем жидкости.

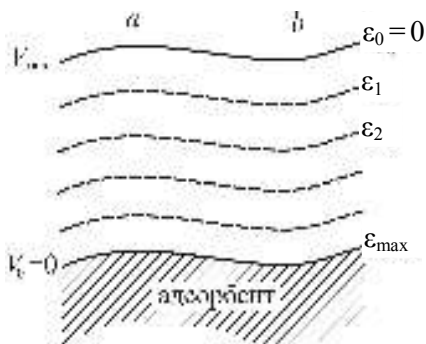


Рис. 3.35. Адсорбционное пространство по теории Поляни

Адсорбционный потенциал ε – это работа, необходимая для перенесения 1 моля вещества из газовой фазы в данную точку адсорбционного пространства. Адсорбционный потенциал ε приравнивается работе изотермического сжатия, которая для идеального газа определяется уравнением

$$\varepsilon = A = \int_P^{P_s} V \cdot dP = \int_P^{P_s} \frac{RT}{P} dP; \quad \varepsilon = RT \ln \frac{P_s}{P}, \quad (3.83)$$

где R – газовая постоянная.

Величина адсорбционного потенциала, в зависимости от расстояния между поверхностью и соответствующим слоем адсорбата,

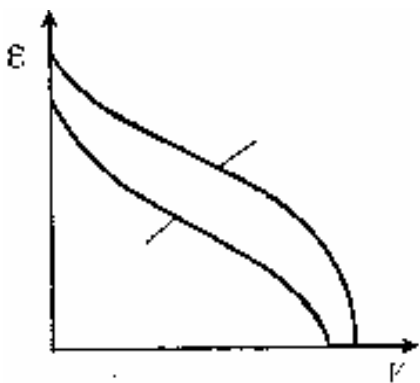


Рис. 3.36. Зависимость адсорбционного потенциала от адсорбционного объема двух адсорбатов на одном адсорбенте

Представим на рис. 3.35 разрез адсорбционного пространства по теории Поляни. За меру интенсивности адсорбционного взаимодействия принимается адсорбционный потенциал ε , который имеет максимальное значение у поверхности и минимальное – на границе адсорбционного слоя ab . Объем адсорбционного слоя V , напротив, по мере увеличения числа слоев адсорбата возрастает от минимального значения у поверхности адсорбента до максимального – на границе ab .

убывает по сложному закону (рис. 3.36). Расстояние, так как оно неизвестно, можно заменить на адсорбционный объем и рассматривать зависимость адсорбционного потенциала как функцию адсорбционного объема $\varepsilon = f(V)$. Эта зависимость является *характеристической кривой*, поскольку она не зависит от температуры, как и дисперсионные силы. Для разных температур она остается постоянной, то

есть $\left(\frac{d\varepsilon}{dT} \right)_V = 0$.

Имея характеристическую кривую, можно рассчитать изотерму адсорбции при любой температуре. Пусть имеется экспериментальная зависимость $A = f(P)$ при температуре T_1 (рис. 3.37), нужно рассчитать ее при температуре T_2 . Для двух разных температур имеем:

$$\varepsilon_1 = RT_1 \ln \frac{P_{s1}}{P_1} = RT_2 \ln \frac{P_{s2}}{P_2}, \quad (3.84)$$

$$\text{отсюда } P_2 = P_{s2} \left(\frac{P_1}{P_{s1}} \right)^{\frac{T_1}{T_2}}; \quad (3.85)$$

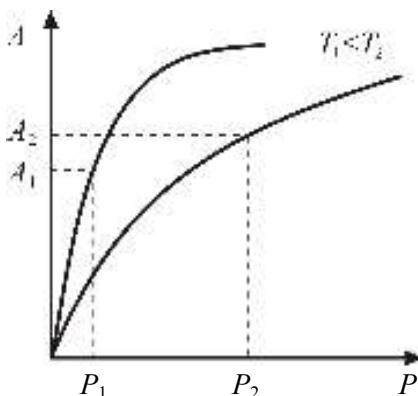


Рис. 3.37. Изотермы адсорбции на пористых адсорбентах при различных температурах

$$V_1 = A_1 V_{m1} = A_2 V_{m2}, \quad \text{отсюда } A_2 = A_1 \frac{V_{m1}}{V_{m2}}. \quad (3.86)$$

Находим P_2 и A_2 для одной точки, также находим их для любой другой точки, и на основании расчета строим изотерму $A = f(P)$ при температуре T_2 (рис. 3.37).

Адсорбционные потенциалы для разных веществ на одном адсорбенте находятся в постоянном соотношении (см. рис. 3.36). Это отношение $\beta = \varepsilon_1/\varepsilon_2$ называется коэффициентом *аффинности*, то есть близости, сродства. Для двух адсорбатов на одном адсорбенте (рис. 3.36) кривые $\varepsilon = f(V)$ проходят аффинно (подобно). Если есть коэффициент аффинности β – для второго адсорбата по отношению к первому, то для него может быть также построена изотерма адсорбции. Таким образом температурная инвариантность ε позволяет вычислить изотермы адсорбции при других температурах, а коэффициент аффинности β – рассчитать эти зависимости для других адсорбатов.

Однако теория Поляни не дает уравнения для расчета предельной адсорбции A_∞ . Дальнейшее развитие эта теория получила в трудах академика М. М. Дубинина. Он получил уравнение для адсорбции на микропористых адсорбентах, введя дополнения к основным положениям теории Поляни:

1. На микропористых адсорбентах резко выражено повышение энергии адсорбции и величины адсорбции (из-за перекрывания полей поверхностных сил).

2. Адсорбироваться могут только те молекулы, размеры которых меньше размеров микропор.

С последним положением связано появление *ситового* эффекта, который заключается в том, что крупные молекулы не входят в поры, а остаются на поверхности. Микропористые адсорбенты поэтому часто называют *молекулярными ситами*.

Основное уравнение теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) Дубинина имеет вид

$$A = A_{\infty} e^{-K\varepsilon^n}, \quad (3.87)$$

где K – константа для адсорбента;

A_{∞} – предельная адсорбция в монослое;

ε – адсорбционный потенциал;

$n = 1, 2, \dots, 6$.

С учетом (3.83), уравнение (3.87) будет иметь вид:

$$A = A_{\infty} e^{-K \left(RT \ln \frac{P_s}{P} \right)^n}. \quad (3.88)$$

Для нахождения констант уравнения (3.88) его логарифмируют: для микропористых адсорбентов при $n = 2$

$$\ln A = \ln A_{\infty} - k (RT)^2 \left(\ln \frac{P_s}{P} \right)^2. \quad (3.89)$$

Уравнение (3.89) называют уравнением Дубинина–Радушкевича и представляют в виде линейной зависимости (рис. 3.38). Из рисунка следует, что отрезок $OB = \ln A_{\infty}$, а $\operatorname{tg} \alpha = k (RT)^2$. Определив A_{∞} , можно найти предельный адсорбционный объем V_{∞} :

$$V_{\infty} = A_{\infty} V_m, \quad (3.90)$$

который характеризует пористость адсорбента Π .

Для ультрамикропористых адсорбентов, то есть для практически непористых тел при $n=1$

$$\ln A = \ln A_{\infty} - k RT \ln \frac{P_s}{P}. \quad (3.91)$$

Если принять $kT = 1/n$; $P/P_s = P$; $A_{\infty}/R = K$, то уравнение Дубинина вида (3.91) переходит в уравнение Фрейндлиха (3.92).

$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln P. \quad (3.92)$$

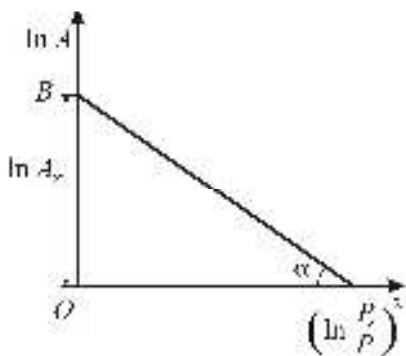


Рис. 3.38. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Дубинина–Радушкевича

Таким образом, уравнение Фрейндлиха является частным случаем уравнения адсорбции в теории объемного заполнения микропор Дубинина.

3.5.3. Уравнения адсорбции для растворов ПАВ

Все уравнения адсорбции будут справедливы и для растворов ПАВ, но в них абсолютную адсорбцию A можно заменить гиббсовской адсорбцией Γ . Уравнение адсорбции Гиббса для растворов ПАВ было выведено ранее в п. 3.2.

Для получения функциональной зависимости между величинами, входящими в уравнение Гиббса, его нужно проинтегрировать. В результате интегрирования получаем:

$$\begin{aligned} -d\sigma &= RT \frac{\Gamma}{C} dC; \\ -\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma &= \int_0^c RT \frac{\Gamma}{C} dC; \\ \sigma_0 - \sigma &= \Delta\sigma = \int_0^c RT \frac{\Gamma}{C} dC. \end{aligned}$$

Так как $\Gamma = f(C)$, то задавая C и находя Γ , рассчитываем $\sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma$ и получаем зависимость $\Delta\sigma = f(C)$.

Если произвести интегрирование в той области концентраций, где адсорбция перестает меняться, достигая предельного значения Γ_{∞} , будем иметь

$$\Delta\sigma = RT \Gamma_{\infty} \ln C + \text{const.} \quad (3.93)$$

Это уравнение по форме подобно эмпирическому уравнению, полученному Шишковским, для растворов ПАВ, которое имеет две формы. При больших концентрациях:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 B \ln\left(\frac{C}{A} + 1\right). \quad (3.94)$$

В уравнении (3.94) B и $1/A$ – эмпирические константы. Константа B – постоянная для данного гомологического ряда. При переходе от одного гомологического ряда к другому B несколько меняется, а $1/A$ – постоянная для данного члена гомологического ряда. При переходе к следующему члену гомологического ряда $1/A$ возрастает \approx в 3 раза. При малых концентрациях, согласно уравнению Шишковского, поверхностное натяжение снижается прямо пропорционально концентрации:

$$\Delta\sigma = KC, \quad (3.95)$$

а адсорбция Γ , согласно уравнению Генри (3.54), для ПАВ линейно растет с увеличением концентрации:

$$\Gamma = K_T C. \quad (3.96)$$

Проведем некоторые преобразования. Перепишем уравнение (3.5.14) следующим образом:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 B \ln \left(\frac{C+A}{A} \right) = \sigma_0 B \ln (C+A) - \sigma_0 B \ln A$$

и продифференцируем его

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \frac{\sigma_0 B}{C+A}. \quad (3.97)$$

Уравнение (3.97) является уравнением Шишковского в дифференциальной форме. Подставив его в уравнение Гиббса, получим

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = \frac{C}{RT} \cdot \frac{\sigma_0 B}{C+A} = \frac{\sigma_0 B}{RT} \cdot \frac{C}{C+A} = \frac{\sigma_0 B}{RT} \cdot \frac{C \cdot 1/A}{C \cdot 1/A + 1}.$$

Принимая
$$\frac{\sigma_0 B}{RT} = \Gamma_\infty, \quad (3.98)$$

$$\frac{1}{A} = b, \quad (3.99)$$

получим уравнение Ленгмюра, которое хорошо описывает адсорбцию на разных фазовых границах, в том числе и ПАВ:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{bC}{bC+1}. \quad (3.100)$$

Из соотношений (3.98 и 3.99) можно получить физический смысл постоянных B и $1/A$ в уравнении Шишковского:

$$B = \Gamma_\infty \frac{RT}{\sigma_0}. \quad (3.101)$$

Постоянная B связана с величиной предельной адсорбции Γ_∞ , поэтому она постоянна для гомологического ряда. Постоянная $1/A$ определяется константой адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра и характеризует поверхностную активность данного члена гомологического ряда.

Рассмотренный выше вывод уравнения Ленгмюра можно считать термодинамическим, так как оно получено через уравнение Гиббса, выведенного термодинамическим путем.

Для газообразного поверхностного слоя ПАВ можно получить уравнение состояния с использованием уравнения Шишковского для малых концентраций. Продифференцируем (3.95):

$$-d\sigma = K dC \quad \text{или} \quad -\frac{d\sigma}{dC} = K. \quad (3.102)$$

Подставив (3.102) и (3.95) в уравнение Гиббса, получим:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{C}{RT} \cdot K = \frac{\Delta\sigma}{RT}. \quad (3.103)$$

С учетом уравнения (3.54) получим связь константы Генри K_{Γ} с константой Шишковского K или поверхностной активностью g :

$$K_{\Gamma}C = \frac{C}{RT}K; \text{ тогда } K = K_{\Gamma}RT, \text{ или } g = K_{\Gamma}RT.$$

Пусть S – это площадь, занимаемая 1 молем ПАВ, тогда число молей на единицу поверхности

$$\Gamma = 1 / S. \quad (3.104)$$

Подставив (3.104) в (3.103), получим

$$\frac{1}{S} = \frac{\Delta\sigma}{RT},$$

$$\Delta\sigma S = RT, \quad (3.105)$$

где $\Delta\sigma$ – давление двухмерного газа, равное уменьшению поверхностного натяжения;

S – объем двухмерного газа.

Уравнение (3.105) является уравнением состояния двухмерного газа в адсорбционном слое аналогично уравнению состояния трехмерного газа Клапейрона–Менделеева:

$$PV = RT. \quad (3.106)$$

Уравнения (3.105) и (3.106) описывают состояния газов в идеальных условиях. Для реального двухмерного газа в адсорбционном слое А. Н. Фрумкиным было получено уравнение (3.107), аналогичное уравнению состоянию реального трехмерного газа Ван-дер-Ваальса (3.108):

$$\left(\Delta\sigma + \frac{\alpha}{S^2} \right) (S - \beta) = RT; \quad (3.107)$$

$$\left(P + \frac{\alpha}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (3.108)$$

В уравнении (3.108) член α/V^2 – отражает энергию взаимодействия молекул газа, а в уравнении (3.107) член α/S^2 – определяется энергией взаимодействия адсорбированных молекул. В уравнении (3.108) b – поправка на объем молекул, а в (3.107) β – это площадь, занимаемая адсорбированными молекулами.

Рассмотрение уравнений состояний указывает на общность поведения идеальных газов и поверхностных слоев растворов ПАВ при малых концентрациях.

3.6. Лабораторная работа № 3

"АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – ЖИДКОСТЬ"

Цель
работы

Изучение адсорбции поверхностно-активного вещества из водного раствора на твердом адсорбенте и расчет удельной поверхности адсорбента.

Адсорбция на границе твердое тело – жидкость имеет большое значение для понимания свойств дисперсных систем, так как такую границу раздела имеет большинство реальных тел. Она представляет и самостоятельный интерес, поскольку лежит в основе очистки растворов и извлечения примесей.

Адсорбция из растворов на твердом адсорбенте подчиняется следующим закономерностям:

1. *Правило Дюкло–Траубе*. В прямом виде правило применимо только для однородных (гладких) поверхностей. В случае мелкопористых адсорбентов, каковыми являются большинство твердых тел, правило Дюкло–Траубе применимо в обратной форме.

С увеличением размеров молекул их поверхностная активность на твердых пористых адсорбентах уменьшается.

Это объясняется тем, что чем крупнее молекулы, тем меньше их требуется для заполнения мелких пор адсорбента. Если молекулы растворенного вещества малы, то они легко проникают в поры твердого тела и лучше идет адсорбция. Таким образом, величина адсорбции зависит от соотношения размеров пор адсорбента и молекул растворенного вещества (адсорбата).

2. *Правило Ребиндера* (характеризует выбор условий для адсорбции).

Процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем выше первоначальная разность полярностей.

Иначе это правило можно представить в виде двух пунктов:

а) вещество адсорбируется на границе твердое тело–жидкость, если его полярность находится между полярностями растворителя и адсорбента, т. е. чем меньше взаимодействуют адсорбент и растворитель, тем лучше условия для адсорбции ПАВ. Характеристикой полярности вещества может служить его диэлектрическая проницаемость ϵ . Чем больше ϵ , тем больше полярность фазы. Поэтому вещество будет адсорбироваться на твердом адсорбенте, если выполняются следующие условия:

$$\epsilon_{\text{р-р}} < \epsilon_{\text{ПАВ}} < \epsilon_{\text{адс}} \quad \text{или} \quad \epsilon_{\text{р-р}} < \epsilon_{\text{ПАВ}} < \epsilon_{\text{адс}};$$

б) вещество, адсорбируясь на поверхности раздела фаз, уравнивает полярности этих фаз, так как при адсорбции снижается поверхностная энергия одной из фаз.

Правило Ребиндера определяет и ориентацию молекул ПАВ. На рис. 3.39, а представлена ориентация молекул ПАВ на границе раздела уголь (неполярный адсорбент) – вода (полярный растворитель). Полярная часть молекулы (функциональная группа) ориентируется к полярной фазе, а неполярная часть (углеводородный радикал) – к неполярной фазе. В результате адсорбции снижается разность полярностей, так как поверхность угля становится более полярной:

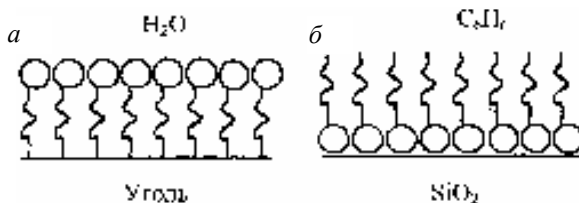


Рис. 3.39. Ориентация молекул ПАВ на границе раздела фаз

На границе силикагель SiO_2 (полярный адсорбент) и бензол (неполярный растворитель) (рис. 3.39, б) полярные части ПАВ ориентированы к SiO_2 , а неполярные – к растворителю. Поверхность адсорбента становится менее полярной, что приводит к снижению разности полярностей фаз.

Из правила Ребиндера можно сделать важные выводы по выбору условий для адсорбции молекул ПАВ на границе раздела твердое тело–жидкость. Например, для извлечения ПАВ из неполярного растворителя C_6H_6 нужно выбирать полярный адсорбент SiO_2 , а для полярного растворителя H_2O – неполярный адсорбент (уголь). Сочетание адсорбента и растворителя одинаковой полярности препятствует адсорбции ПАВ, так как отсутствует разность полярностей и не создаются условия для адсорбции.

3.6.1. Содержание работы

1. Определить зависимость поверхностного натяжения от исходной концентрации поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границе раствор – воздух для серии растворов ПАВ. Построить изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(C_{\text{ПАВ}})$, и использовать ее как калибровочный график.

2. Провести адсорбцию ПАВ на твердом адсорбенте и измерить поверхностное натяжение растворов после адсорбции. Используя

калибровочный график, по величинам измеренных поверхностных натяжений σ найти значения равновесной концентрации C_p .

3. Рассчитать для каждой концентрации величину адсорбции и построить изотерму адсорбции $\Gamma = f(C_p)$.

4. Рассчитать удельную поверхность твердого адсорбента $S_{уд}$.

Описание лабораторной установки – см. к лабораторной работе № 2.

3.6.2. Методика проведения эксперимента

В тщательно вымытых хромовой смесью и затем дистиллированной водой колбах готовят растворы указанного ПАВ (по заданию) определенных концентраций (табл. 3.5). Для этого в мерные колбы на 100 мл наливают раствор ПАВ в количестве, указанном в таблице, и добавляют дистиллированной воды до метки. После этого раствор хорошо перемешивают. В качестве твердого адсорбента используют активированный уголь.

Адсорбция ПАВ на угле достигается через 1–1,5 часа. Поэтому необходимо поставить опыты по адсорбции заблаговременно. Для этого растворы делят на 2 части по 50 мл.

Активированный уголь предварительно хорошо измельчают в ступке и берут навеску в количестве 2 г. Эти навески помещают в колбы с растворами по 50 мл, перемешивают в трясушке (10–15 мин) и оставляют стоять до начала измерений в течение одного часа.

В это время приступают к измерениям поверхностного натяжения чистых (без угля) растворов. Измерения поверхностного натяжения проводят с наклонным манометром по методу наибольшего давления пузырьков (метод Ребиндера), начиная с H_2O и растворов, имеющих меньшую концентрацию ПАВ. (О методе Ребиндера см.

Таблица 3.5

№ опыта	Бутиловый спирт (0,6 М)		Амиловый спирт (0,3 М)	
	C , кмоль/м ³	V , мл	C , кмоль/м ³	V , мл
1	0,06	10	0,03	10
2	0,12	20	0,06	20
3	0,18	30	0,09	30
4	0,30	50	0,15	50
5	0,42	70	0,21	70
6	0,60	100	0,30	100

лабораторную работу № 2 в подглаве 3.4). Отмечают показания манометра h при проскакивании пузырька воздуха для каждого раствора, начиная с чистого растворителя (воды).

Величины поверхностных натяжений для растворов поверхностно-активных веществ рассчитывают по формуле 3.78. Значения h и σ заносят в табл. 3.6 (графа "До адсорбции"), где C_0 – исходная концентрация раствора. По найденным значениям

строят в крупном масштабе калибровочный график – изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$ (рис. 3.40, кривая 1).

После того, как растворы ПАВ постояли с углем, их фильтруют и определяют поверхностное натяжение. Для этого последовательно, начиная с меньшей концентрации (включая и H_2O), все растворы после контакта с углем заливают в сосуд на установке Ребиндера. Находят показания манометра при проскакивании пузырька h и рассчитывают поверхностное натяжение σ . Данные заносят в табл. 3.6 в графу "После адсорбции". Затем приступают к построению изотермы адсорбции $\Gamma = f(C)$.

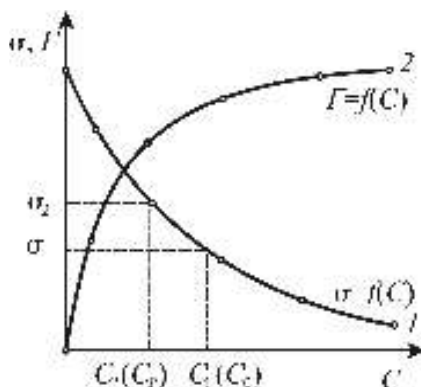


Рис. 3.40. Изотермы поверхностного натяжения и адсорбции

Таблица 3.6

№ опыта	До адсорбции*			После адсорбции			
	C_0 , кмоль/м ³	h , мм	σ , мДж/м ²	h , мм	σ , Дж/м ²	C_p , кмоль/м ³	Γ , кмоль/кг
	0(H_2O)						
1	0,06						
2	0,12						
3	0,18						
4	0,30						
5	0,42						
6	0,60						

* Концентрации приведены для бутилового спирта.

3.6.3. Обработка результатов

Построение изотермы адсорбции

На твердых телах с высокоразвитыми поверхностями адсорбция может быть сравнительно легко найдена по разности между начальной концентрацией исходного раствора C_0 поверхностно-активного вещества и концентрацией, устанавливающейся после достижения адсорбционного равновесия C_p . Расчет адсорбции Γ для каждой концентрации проводят по формуле (3.27):

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m},$$

где m – навеска угля, кг;

V – объем раствора, м^3 ;

C_0 – исходная концентрация ПАВ, кмоль/м^3 (до адсорбции);

C_p – равновесная концентрация ПАВ, кмоль/м^3 (после адсорбции).

Значение равновесной концентрации C_p находят, используя калибровочный график $\sigma = f(C)$ (рис. 3.40, кривая 1). Для этого по графику находят значения равновесных концентраций растворов, отвечающие величинам поверхностных натяжений растворов, измеренных после контакта с углем. Например, раствор исходной концентрации C_1 , имеющий поверхностное натяжение σ_1 , после контакта с углем покажет более высокое значение поверхностного натяжения σ_2 . Этой величине будет отвечать равновесная концентрация раствора C_2 , меньшая исходной концентрации C_1 . Данные для C_p заносят в табл. 3.6.

Вычисляют Γ для каждой концентрации ПАВ и также заносят в табл. 3.6, строят зависимость Γ от равновесной концентрации растворов C_p , то есть изотерму адсорбции $\Gamma = f(C)$ (рис. 3.40, кривая 2). Из графика определяют предельную адсорбцию Γ_∞ , как максимальное и постоянное значение Γ .

Зная Γ_∞ , рассчитывают удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ активированного угля, то есть поверхность, которую имеет 1 кг угля:

$$S_{\text{уд}} = \Gamma_\infty \cdot N_A \cdot S_0 \quad (3.109)$$

где N_A – число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{26}$ для 1 кмоль;

S_0 – площадь поперечного сечения молекулы ПАВ.

В расчете принимают, что для спиртов $S_0 = 30 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 = 3 \text{ нм}^2$.

Содержание отчета

В отчете кратко описывают методику измерения поверхностного натяжения, дают схему прибора, подробно описывают все расчеты, заполняют таблицы и строят графики.

Перечень таблиц и графиков к отчету:

1. Таблица 3.6 экспериментальных и расчетных данных.
2. График $\sigma = f(C_0)$, – калибровочный.
3. График $\Gamma = f(C_p)$.
4. Расчет величины удельной поверхности $S_{уд}$.

3.6.4. Вопросы и задачи

Перечень контрольных вопросов

1. Закономерности адсорбции из растворов на твердых адсорбентах. Правило Ребиндера.
2. Как классифицируются пористые адсорбенты?
3. Какой процесс называется капиллярной конденсацией? Каким уравнением он описывается?
4. В чем состоит суть теории Дубинина (ТОЗМ)?
5. Как определить удельную поверхность адсорбента с помощью теории БЭТ?
6. Почему измерение поверхностного натяжения серии растворов нужно начинать всегда с наиболее разбавленного?
7. Для каких целей в работе используется калибровочный график $\sigma = f(C)$?
8. Как изменяется поверхностное натяжение и концентрация растворов ПАВ после контакта с углем?
9. Как рассчитываются величины адсорбции и предельной адсорбции?
10. Каков физический смысл предельной адсорбции?
11. Как найти удельную поверхность адсорбента?

Задачи

1. Используя уравнение Ленгмюра, вычислите величину адсорбции азота на цеолите при равновесном давлении 359 Н/м^2 , если $\Gamma_\infty = 36,9 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2$, а константа $b = 0,156$.
2. Поверхностное натяжение бензола равно $28,79 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$. Плотность бензола в условиях опыта была равна $0,8775 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а радиус капилляра трубки равен $1,934 \cdot 10^{-4} \text{ м}$. Вычислите высоту поднятия бензола в капилляре (см. п. 3.8.2).
3. Определите диаметр капилляра трубки, если хлороформ поднялся в ней на высоту $h = 1,933 \cdot 10^{-2} \text{ м}$. Поверхностное натяжение хлороформа равно $27,24 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, а плотность – $1,488 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
4. Твердое тело поместили в газовую фазу. Химический потенциал вещества в объемной фазе газовой среды меньше химического

потенциала на поверхности твердого тела. Какой процесс будет протекать – адсорбция или десорбция?

5. Энергия связи между адсорбатом и адсорбентом составляет 215 кДж/моль. Какой вид адсорбции (химическая или физическая) имеет место?

x

6. Во сколько раз возрастает удельная поверхность частиц активированного угля за счет пор диаметром $65 \cdot 10^{-6}$ м, если его удельная поверхность после активации составила $3,2 \cdot 10^5$ м²/кг, а плотность угля – 470 кг/м³.

7. Поверхностное натяжение воды при $T = 280$ К равно $74,22 \cdot 10^{-3}$ мДж/м², а температурный коэффициент $\alpha = -0,15 \cdot 10^{-3}$. Определите поверхностное натяжение воды при $T = 380$ К.

8. Вычислите полную поверхностную энергию для четыреххлористого углерода при температуре 40 °С, если свободная энергия равна 24,68 мДж/м², а температурный коэффициент поверхностного натяжения равен $\alpha = -0,117 \cdot 10^{-3}$.

9. Какова величина поверхностного натяжения ртути, если в стеклянном капилляре с радиусом $r = 0,6 \cdot 10^{-3}$ м ее столбик опустился ниже уровня ртути в сосуде на $12 \cdot 10^{-3}$ м. Плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3$ кг/м³ (см. п. 3.8.2).

3.7. ЯВЛЕНИЯ СМАЧИВАНИЯ

Смачивание – это поверхностное явление, представляющее собой самопроизвольный процесс, идущий с уменьшением поверхностной энергии. При смачивании жидкостью твердого тела идет замена границы раздела твердое тело–газ на границу раздела твердое тело–жидкость. Гетерогенность в системе при этом уменьшается, и удельная поверхностная энергия, являющаяся мерой гетерогенности, также уменьшается. Таким образом, при замене границ раздела в результате смачивания идет снижение поверхностной энергии, которая превращается в теплоту смачивания.

Практически наиболее важным является *контактное* смачивание – случай сосуществования не двух, а трех фаз, трех поверхностных слоев, каждый из которых имеет свое значение поверхностного натяжения. От соотношения поверхностных натяжений на трех фазовых границах зависят явления смачивания, которые имеют большое практическое значение. Возможность предвидеть явления смачивания и управлять ими составляет научную основу многих производственных процессов, таких как крашение, сварка, паяние металлов, типографское дело, стирка, получение лакокрасочных и других покрытий, флотация и т. д.

3.7.1. Равновесие на трехфазной границе

При нанесении капли жидкости на твердую поверхность можно наблюдать два случая. Жидкость может растекаться по поверхности, или собираться в каплю. В первом случае говорят, что жидкость смачивает поверхность, во втором случае наблюдается явление *несмачивания*. Мерой смачивания обычно считают *краевой угол смачивания* θ , образуемый твердой поверхностью и касательной, проведенной в точку соприкосновения трех фаз (напр. т "О", рис. 3.41). Этот угол всегда измеряют со стороны жидкости. Обозначим векторами силы поверхностного натяжения, действующие на соответствующих границах раздела, а фазы: Г – 0; Ж – 1; Т – 2.

В состоянии равновесия все три силы должны уравновесить друг друга. Вместо σ_{01} берем ее проекцию на плоскость, так как она имеет другое направление:

$$\sigma_{02} = \sigma_{12} + \sigma_{01} \cos \theta. \quad (3.110)$$

Полученное соотношение называется уравнением Юнга-Лапласа. Это основное уравнение для явлений смачивания. Выразим из уравнения (3.110) $\cos \theta$:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{02} - \sigma_{12}}{\sigma_{01}}. \quad (3.111)$$

Величина $\cos \theta$ называется *смачиванием*. Чем меньше угол θ и, соответственно, больше $\cos \theta$, тем лучше смачивание. Из (3.111) видно, что для увеличения $\cos \theta$ нужно уменьшать σ_{01} , то есть жидкости с меньшим поверхностным натяжением лучше смачивают одну и ту же твердую поверхность. Например, поверхность стола лучше смачивается спиртом или бензином, чем водой, а капля ртути практически ее не смачивает.

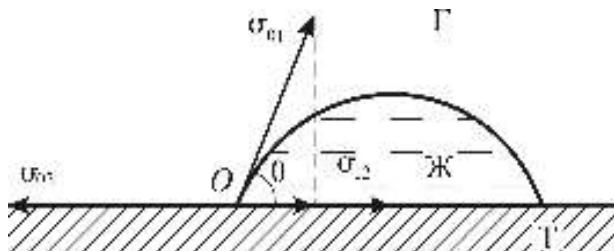


Рис. 3.41. Расположение капли жидкости на лиофильной поверхности

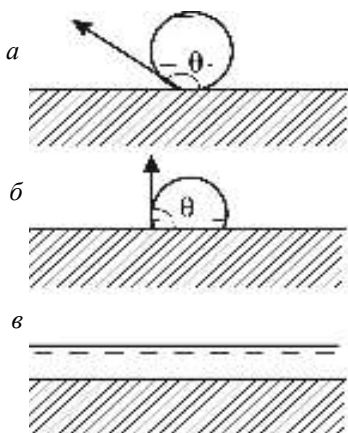


Рис. 3.42. Иллюстрация поверхностей по отношению к смачиванию

Рассмотрим классификацию поверхностей и явлений на основе уравнения Юнга.

1. $0^\circ < \theta < 90^\circ$, $1 > \cos\theta > 0$, наблюдается явление смачивания. Поверхность считают хорошо смачиваемой и называют *лиофильной*. Данный случай иллюстрируется на рис. 3.41.

2. $180^\circ > \theta > 90^\circ$, $-1 < \cos\theta < 0$. Наблюдается явление несмачивания. Поверхность называется *лиофобной* (рис. 3.42, а).

3. $\theta = 90^\circ$, $\cos\theta = 0$. Инверсия смачивания, то есть граница между лиофильностью и лиофобностью (рис. 3.42, б).

4. $\theta = 0^\circ$, $\cos\theta = 1$. Полное смачивание или растекание (рис. 3.42, в).

5. $\theta = 180^\circ$, $\cos\theta = -1$. Полное несмачивание. На практике не реализуется.

Одни и те же жидкости по-разному смачивают различные поверхности. Например, краевой угол при нанесении воды составляет: на кварц – 0° (полное смачивание), малахит – 17° , графит – 55° , тальк – 69° (смачивание), парафин – 106° (несмачивание), тефлон – 108° (самое плохое смачивание). В то же время разные жидкости по-разному смачивают одну и ту же поверхность. Та жидкость, которая лучше смачивает поверхность, обладает большим избира-

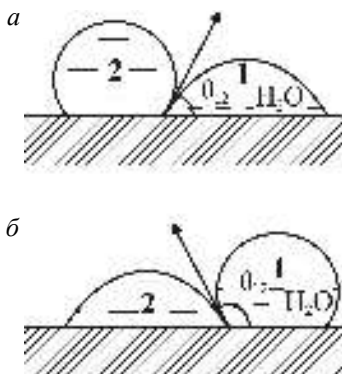


Рис. 3.43. Определение избирательного смачивания жидкостей

тельным смачиванием по отношению к данной поверхности. Для определения избирательности смачивания, характеризующей относительную способность жидкостей смачивать данное тело, на поверхность наносят две капли жидкостей, не растворимых друг в друге. Обычно сопоставление проводят с водой. Отсчет ведут в сторону воды. Между каплями образуется краевой угол. Если $\theta_{12} < 90^\circ$, то вода обладает большим избирательным смачиванием, чем вторая жидкость. Поверхность является *гидрофильной* (олеофобной) (рис. 3.43, а).

Если $\theta_{12} > 90^\circ$, то избирательное смачивание больше у второй жидкости по сравнению с водой, поверхность *гидрофобна* (олеофильна) (рис. 3.43, б).

Примером гидрофильных поверхностей могут служить оксиды, гидроксиды металлов, силикаты, карбонаты, сульфаты. Они относятся к высокоэнергетическим поверхностям. Для них удельная свободная поверхностная энергия $\sigma > 100$ мДж/м². Гидрофобную поверхность имеют металлы и сульфиды металлов, материалы из органических соединений с большим количеством углеводородных групп (парафин, стеарин, фторопласт, поливинилхлориды, полиамиды и др.) Эти поверхности считаются низкоэнергетическими. Для них $\sigma < 100$ мДж/м². Самое низкое значение σ имеет полиметакрилат ($\sigma = 10,5$ мДж/м²), на поверхности которого практически все жидкости собираются в капли.

3.7.2. Измерение краевого угла и оценка шероховатости поверхности

Принцип простейшей методики измерения краевого угла состоит в том, что капля жидкости, нанесенная на поверхность твердого тела, проектируется на экран, на котором проводят измерение краевого угла с большой точностью. Можно также измерить краевой угол, рассматривая каплю с помощью оптических приборов. Трудность заключается в том, что загрязнения сильно искажают результаты. Эту большую чувствительность угла к загрязнениям часто используют для определения чистоты поверхности и чистоты воздуха.

Угол смачивания на твердых поверхностях устанавливается достаточно долго. Достижению равновесного краевого угла препятствует наличие на поверхностях неровностей, пор, трещин, которые в целом определяются как шероховатость поверхности и характеризуют ее микрорельеф. Количественно шероховатость определяется коэффициентом шероховатости $K_{ш}$, который представляет собой отношение истинной площади поверхности к ее проекции на горизонталь (рис. 3.44):

$$K_{ш} = \frac{S_{ист}}{S_{пр}}. \quad (3.112)$$

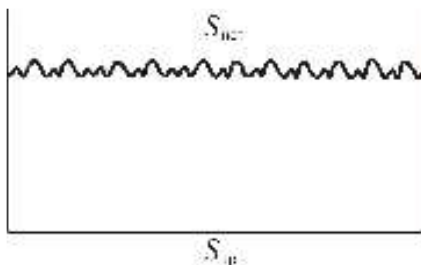


Рис. 3.44. Оценка коэффициента шероховатости для твердой поверхности

$K_{\text{ш}} > 1$ всегда. Например, после шлифовки металла $K_{\text{ш}}=1,005$. Посмотрим как влияет шероховатость на краевой угол смачивания θ .

Запишем уравнение Юнга для гладкой и шероховатой поверхности:

$$\sigma_{02} - \sigma_{12} = \sigma_{01} \cos \theta; \quad (3.113)$$

$$K_{\text{ш}} (\sigma_{02} - \sigma_{12}) = \sigma_{01} \cos \theta_{\text{ш}}. \quad (3.114)$$

Разделим (3.114) на (3.113):

$$K_{\text{ш}} = \frac{\cos \theta_{\text{ш}}}{\cos \theta}. \quad (3.115)$$

Уравнение (3.115) называется уравнением Дерягина-Венцеля. Проанализируем его. Поскольку $K_{\text{ш}} > 1$, то $\cos \theta_{\text{ш}} > \cos \theta$. Это означает, что если угол θ – острый и $\cos \theta > 0$, то $\theta_{\text{ш}} < \theta$, то есть угол на шероховатой поверхности будет меньше, чем на гладкой, а смачивание – большим. Иными словами, шероховатость поверхности при смачивании увеличивает смачивание.

Если угол θ – тупой и $\cos \theta < 0$, то для выполнения уравнения (3.115) необходимо, чтобы $\theta_{\text{ш}} > \theta$, то есть угол на шероховатой поверхности будет больше, чем на гладкой, а смачивание – меньшим. Это означает, что в случае несмачивания шероховатость поверхности уменьшает смачивание (увеличивает несмачивание).

3.7.3. Работы адгезии и когезии

Рассмотрим силы межмолекулярного взаимодействия, определяющие величину краевого угла смачивания и, следовательно, смачиваемость. Для этого введем представление о *когезии* и *адгезии*.

Под *адгезией* или прилипанием понимают взаимодействие между телами разной природы, то есть взаимодействие между молекулами в разных фазах. *Когезия* или слипание – это межмолекулярное взаимодействие внутри одной фазы между телами одной природы. Количественными характеристиками когезии и адгезии являются работы когезии и адгезии.

Работа когезии определяется как работа, необходимая для разрыва столбика вещества, состоящего из одной фазы площадью сечения 1 м^2 .

После разрыва столбика вещества (обозначим его "фаза 1") образуются две новых одинаковых поверхности общей площадью 2 м^2 . Так как работа образования 1 м^2 поверхности определяется величиной поверхностного натяжения, то работа всего процесса равна сумме поверхностных натяжений на этих границах, то есть $2\sigma_{01}$ (рис. 3.45).

Следовательно, работа когезии W_k или прочность на разрыв определяется как

$$W_k = 2\sigma_{01}. \quad (3.116)$$

Из (3.116) следует, что W_k очень просто связана с поверхностным натяжением.

Когезия отражает межмолекулярное взаимодействие внутри гомогенной фазы, поэтому оценочными характеристиками когезии могут быть такие параметры, как энергия кристаллической решетки, теплота парообразования, температура кипения и т. д. Очевидно, что чем сильнее когезионное взаимодействие в теле, тем выше его теплота и энтропия испарения, ниже давление насыщенного пара, выше температура кипения. По всем этим параметрам можно также оценить когезионное взаимодействие. Если столбик состоит из двух фаз (рис. 3.46), то после разрыва по сечению S_{12} образуются две новых разных поверхности и исчезает одна S_{12} . Энергия при этом освобождается.

Работа адгезии определяется как работа разрыва столбика вещества, состоящего из двух фаз 1 и 2 площадью сечения 1 м^2 .

Для работы адгезии W_a имеем:

$$W_a = \sigma_{01} + \sigma_{02} - \sigma_{12}. \quad (3.117)$$

Уравнение (3.117) называется уравнением Дюпре и отражает закон сохранения энергии при адгезии. Из уравнения Дюпре следует, что работа адгезии тем больше, чем больше поверхностное натяжение исходных компонентов σ_{01} и σ_{02} . Для этого, например, углеродные материалы покрывают оксидной пленкой. Из уравнения (3.117) также следует, что для увеличения работы адгезии, то есть образования более прочной связи между материалами, нужно уменьшить поверхностное натяжение между фазами σ_{12} . Поэтому места контактов при паянии, склеивании, сварке переводят в жидкое состояние. При этом σ_{12} достигает минимального значения, а работа адгезии —

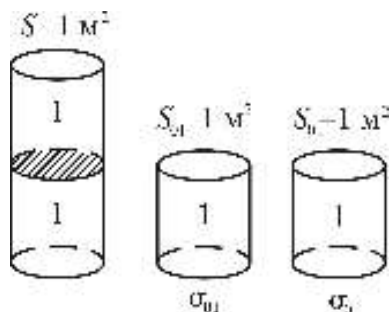


Рис. 3.45. Схема когезионного взаимодействия в теле

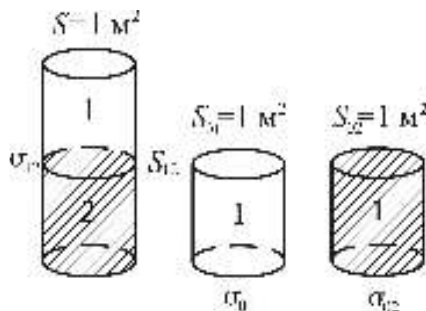


Рис. 3.46. Схема адгезионного взаимодействия двух тел

максимальной величины. Интенсивность процесса адгезии может быть повышена при увеличении температуры, давления, создании шероховатой поверхности, что позволяет увеличить площадь контактирующих фаз.

Адгезия может иметь как положительные, так и отрицательные последствия. Например, адгезия сырья к оборудованию, особенно в пищевой промышленности, приводит к потере ценного продукта. Следовательно, в таких случаях ее необходимо снижать.

Уравнение Дюпре вида (3.117) почти не используется для расчетов W_a из-за трудностей в определении поверхностных натяжений твердых тел на границе с газом и жидкостью, то есть σ_{02} и σ_{12} . Удобную в этом отношении форму имеет соотношение, получаемое в результате сочетания уравнения Дюпре с уравнением Юнга. Если выразить разность $\sigma_{02} - \sigma_{12}$ из уравнения Юнга

$$\sigma_{02} - \sigma_{12} = \sigma_{01} \cos \theta \quad (3.118)$$

и подставить в уравнение Дюпре, то получим уравнение Юнга–Дюпре:

$$W_a = \sigma_{01} + \sigma_{02} - \sigma_{12} = \sigma_{01} + \sigma_{01} \cos \theta;$$

$$W_a = \sigma_{01} (1 + \cos \theta). \quad (3.119)$$

Уравнение (3.119) содержит легко определяемые экспериментально величины – краевой угол смачивания и поверхностное натяжение наносимой жидкости. Расчитаем для примера работу адгезии воды с тефлоном, если $\theta = 108^\circ$, $\cos 108^\circ = -0,31$, $\sigma_{H_2O} = 73,5$ мДж/м², то

$$W_a = 73,5(1 - 0,31) = 50,7 \text{ мДж/м}^2.$$

Преобразуем уравнение Юнга–Дюпре:

$$\frac{W_a}{\sigma_{01}} = 1 + \cos \theta; \quad \frac{W_a}{2\sigma_{01}} = \frac{1 + \cos \theta}{2};$$

$$\frac{W_a}{W_k} = \frac{1 + \cos \theta}{2}. \quad (3.120)$$

Из уравнения (3.120) следует, что явление избирательного смачивания зависит как от адгезии, так и от когезии. Чем выше адгезия, тем больше смачивание, а когезия уменьшает смачивание. Из уравнения (3.120) видно что при:

$\theta = 0$; $\cos \theta = 1$. $W_a = W_k$, то есть хорошее смачивание наступает при равенстве взаимодействия как внутри фазы, так и между ними;

$\theta = 90^\circ$; $\cos \theta = 0$. $W_a = 0,5W_k$ – переход к несмачиванию наступает, когда работа адгезии составляет половину работы когезии;

$\theta = 180^\circ$; $\cos \theta = -1$. $W_a = 0$ – полное несмачивание не реализуется, так как всегда существует взаимодействие между фазами.

Природу поверхности по отношению к смачиванию можно изменить путем введения поверхностно-активных веществ (ПАВ). Процесс превращения несмачиваемой поверхности в смачиваемую называется *гидрофилизацией*, а обратный процесс перехода смачиваемой поверхности в несмачиваемую – *гидрофобизацией*. Управление смачиванием основано на *модификации* (изменении) поверхности путем создания на нем адсорбционного слоя ПАВ. Выбор условий для адсорбции и ориентация ПАВ на границе раздела твердое тело – жидкость определяется правилом Ребиндера (подглава 3.6):

1. Для извлечения ПАВ из полярного растворителя (например, H_2O) следует применять неполярный – гидрофобный адсорбент (например, уголь).

В результате адсорбции полярная часть молекулы ПАВ ориентируется к полярной фазе, при этом поверхность угля становится более полярной и лучше смачиваемой. Происходит *гидрофилизация* поверхности (рис. 3.47, а).

2. Для извлечения ПАВ из неполярного растворителя (например, бензола), следует выбирать полярный – гидрофильный адсорбент (например, силикагель).

В результате адсорбции идет ориентация полярных частей ПАВ к SiO_2 , а неполярных – к растворителю. Поверхность адсорбента становится менее полярной, она хуже смачивается, т. е. происходит *гидрофобизация* поверхности (рис. 3.47, б).

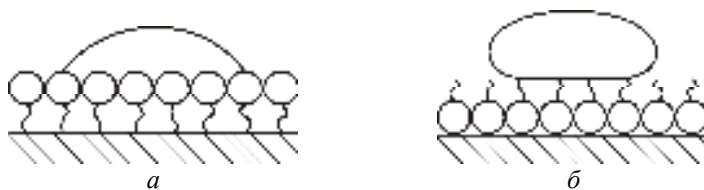


Рис. 3.47. Модификация поверхности по отношению к смачиванию

3.7.4. Растекание

Капля жидкости, нанесенная на поверхность, может растекаться. Рассмотрим этот случай более подробно. Получим условие растекания из уравнения Юнга. Если $\theta \rightarrow 0$, то $\cos \theta \rightarrow 1$, тогда

$$\sigma_{02} = \sigma_{12} + \sigma_{01} \quad \text{или} \quad \sigma_{02} - \sigma_{12} - \sigma_{01} = 0. \quad (3.121)$$

Если выполняется равенство (3.121), то наступает равновесие, соответствующее полному смачиванию. Если периметр смачивания возрастает, то есть

$$\sigma_{02} - \sigma_{12} - \sigma_{01} > 0, \quad (3.122)$$

то равновесие между жидкостью и подложкой становится невозможным и наблюдается растекание:

$$\sigma_{02} \geq \sigma_{12} + \sigma_{01} - \text{общее условие растекания.} \quad (3.123)$$

Перепишем (3.123) в другом виде:

$$\sigma_{02} - \sigma_{12} \geq \sigma_{01} \quad (3.124)$$

и заменим разность из уравнения Дюпре:

$$W_a - \sigma_{01} \geq \sigma_{01};$$

$$W_a \geq 2\sigma_{01}; \quad (3.125)$$

$$\text{или } W_a \geq W_k \quad (3.126)$$

Уравнение (3.126) – также условие растекания. Растекание происходит в том случае, если работа адгезии превышает работу когезии, то есть жидкость растекается тогда, когда ее межмолекулярные связи разрушаются в результате адгезии. Разность

$$W_a - W_k = f \quad (3.127)$$

называется коэффициентом растекания. Он характеризует способность жидкости к растеканию: если $f > 0$, то $W_a > W_k$ – жидкость растекается; если $f < 0$, $W_a < W_k$ – жидкость не растекается, чем больше f , тем лучше жидкость растекается. Выразим f через величины поверхностных натяжений:

$$f = W_a - W_k = \sigma_{01} + \sigma_{02} - \sigma_{12} - 2\sigma_{01};$$

$$f = \sigma_{02} - \sigma_{12} - \sigma_{01} \quad (3.128)$$

Из уравнения (3.128) следует, что жидкости с большой когезией плохо растекаются (σ_{01} велико). Например, органические вещества лучше растекаются, чем вода. Величина f зависит также от состояния подложки, то есть от значения σ_{02} . Снижение σ_{02} уменьшает растекание. Если в качестве подложки использовать ртуть, то вода по поверхности ртути с загрязнениями растекается хуже, чем по чистой ртути, так как σ_{02} на поверхности с загрязнениями снижается. Это обстоятельство используется для оценки чистоты ртути.

Если идет растекание одной жидкости по другой и они долгое время находятся в контакте друг с другом, то происходит их взаимное насыщение и $f \rightarrow 0$, так как при этом σ одной жидкости снижается, другой – возрастает, а разность полярностей фаз уменьшается. Из уравнения (3.128) при $f = 0$ имеем:

$$\sigma_{02}^{\text{нас}} - \sigma_{12}^{\text{нас}} - \sigma_{01}^{\text{нас}} = 0 \quad \text{или} \quad \sigma_{12}^{\text{нас}} = \sigma_{02}^{\text{нас}} - \sigma_{01}^{\text{нас}}. \quad (3.129)$$

Уравнение (3.129) является выражением правила Антонова:

межфазное натяжение между двумя насыщенными жидкостями равно разности поверхностных натяжений их насыщенных растворов на границе с газом.

Из (3.129) следует, что $W_a^{\text{нас}} = W_k^{\text{нас}}$.

3.7.5. Значение смачивания. Флотация

Роль явлений смачивания рассмотрим на примере флотации, в котором смачивание имеет наибольшее значение.

Флотация – это метод обогащения руд полезных ископаемых, основанный на различии в смачивании частиц различной природы. Как правило, частицы чистых металлов и их сульфиды плохо смачиваются водой, а пустой породы (алюмосиликаты, кварц) – смачиваются хорошо. Поэтому частицы пустой породы втягиваются в воду и под действием сил поверхностного натяжения и сил тяжести тонут (рис. 3.48, а). Гидрофобные частицы металла, если они не очень велики, остаются на поверхности и прилипают к пузырькам воздуха. Силы тяжести в этом случае действуют в противоположном направлении силам поверхностного натяжения (рис. 3.48, б). Чтобы частицы удержались на поверхности, их размер должен быть достаточно малым и для этого породу необходимо измельчить.

Рассчитаем работу адгезии частицы с пузырьком воздуха. Если разрыв идет в жидкость, то происходит замена поверхности Т – Г (2–0) на поверхности Т – Ж (2–1) и Ж – Г (1–0):

$$W_a = \sigma_{01} + \sigma_{12} - \sigma_{02}. \quad (3.130)$$

Подставим величину σ_{02} из (3.110):

$$\begin{aligned} W_a &= \sigma_{01} + \sigma_{12} - \sigma_{12} - \sigma_{01} \cos \theta; \\ W_a &= \sigma_{01}(1 - \cos \theta). \end{aligned} \quad (3.131)$$

Из уравнения (3.131) видно, что чем меньше $\cos \theta$, то есть чем хуже смачивание, тем больше W_a . Следовательно, для лучшего при-

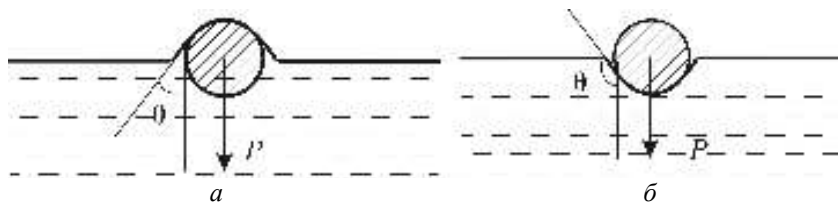


Рис. 3.48. Расположение гидрофильной (а) и гидрофобной (б) частиц на поверхности воды

крепления частиц к пузырькам воздуха необходимо плохое смачивание частиц породы жидкостью.

Для повышения эффективности флотации существуют ее разновидности: *пенная*, в которой для создания большой поверхности раздела, через суспензию пропускают воздух; *масляная*, в ней вместо воды используют эмульсию для лучшего прилипания частиц к пузырькам; *электрофлотация*, в которой флотирующими агентами являются пузырьки электролитических газов, получаемых при электролизе воды (O_2 и H_2).

Повысить эффективность флотации можно также, используя специальные поверхностно-активные вещества, называемые *коллекторами*, *собирателями*, *диспергаторами*, *пенообразователями* и *регуляторами*, способными повышать гидрофобность ценного материала и увеличивать границу раздела фаз, что в целом повышает эффективность флотации.

3.8. КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Капиллярными называются явления, связанные с искривлением поверхности раздела фаз, так как плоская граница (в отсутствие внешних сил) не может существовать. Их можно наблюдать в сосудах, где сказывается кривизна поверхности, то есть когда расстояние между стенками соизмеримо с радиусом кривизны образующегося мениска жидкости.

3.8.1. Капиллярное давление

С появлением кривизны поверхности между фазами меняется внутреннее давление тела P . Это связано с тем, что возникает дополнительное или капиллярное давление ΔP , которое может увеличивать или уменьшать внутреннее давление, характерное для ровной поверхности. Это дополнительное давление можно представить как равнодействующую сил поверхностного натяжения, направленную в центр кривизны перпендикулярно поверхности. Кривизна поверхности может быть *положительной*, если центр кривизны находится внутри жидкости (выпуклая поверхность) (рис. 3.49, *а*) и *отрицательной*, если центр находится вне жидкости (вогнутая поверхность) (3.49, *б*). При положительной кривизне дополнительное давление увеличивает внутреннее давление жидкости, а при отрицательной – уменьшает. В первом случае ΔP стремится сжать поверхность, а во втором – ее растянуть.

Изменение объема жидкости в обоих случаях происходит в результате самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии

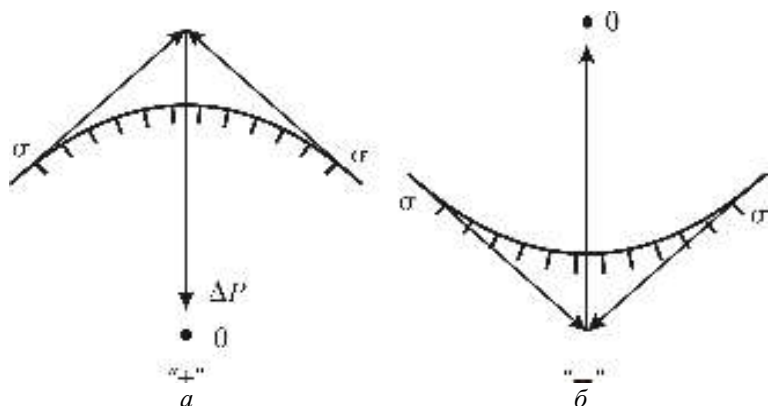


Рис. 3.49. Схема образования дополнительного давления ΔP для поверхностей с положительной (а) и отрицательной (б) кривизной

и превращения ее в механическую энергию изменения объема тела $\delta A_V = \Delta P dV$. Процесс превращения поверхностной энергии в механическую можно описать с помощью объединенного уравнения I и II начал термодинамики.

Запишем это уравнение относительно изменения энергии Гельмгольца F :

$$dF = -sdT - PdV + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \phi dq. \quad (3.132)$$

При постоянных T, n, q имеем

$$dF = -PdV + \sigma dS. \quad (3.133)$$

В состоянии равновесия:

$$dF = 0 \quad P = \Delta P = \sigma \frac{dS}{dV}, \quad (3.134)$$

где $P = \Delta P$ – дополнительное давление, равное разности между давлением тела с плоской и изогнутой поверхностями;

$\frac{dS}{dV}$ – кривизна поверхности.

Для сферической поверхности

$$S = 4\pi r^2; \quad dS = 8\pi r dr; \quad V = \frac{4}{3}\pi r^3; \quad dV = 4\pi r^2 dr;$$

$$\frac{dS}{dV} = \frac{2}{r}. \quad (3.135)$$

Для цилиндрической поверхности

$$S = 2\pi rh; \quad dS = 2\pi h dr; \quad V = \pi r^2 h; \quad dV = 2\pi r h dr; \\ \frac{dS}{dV} = \frac{1}{r}. \quad (3.136)$$

Из уравнения (3.134) видно влияние кривизны на внутреннее давление тела. В случае сферической поверхности получаем

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}. \quad (3.137)$$

Уравнение (3.137) называется уравнением Лапласа, являющимся основой теории капиллярных явлений, в котором r – радиус кривизны; $1/r$ – кривизна или дисперсность. Для поверхности неправильной формы используют представление о средней кривизне и уравнение Лапласа имеет вид:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (3.138)$$

где r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны.

Для цилиндрической поверхности давление Лапласа в два раза меньше, так как $r_2 \rightarrow \infty$ и $\Delta p = \sigma / r$.

При $r_1 = r_2$ уравнение (3.138) переходит в (3.137). Из (3.137) следует, что чем выше дисперсность, тем больше капиллярное (дополнительное) давление. Это избыточное давление может быть очень значительным при малых r . Например, в капле воды $r = 10^{-6}$ см; $\Delta P = 50$ атм. Это давление обеспечивает капле воды сферическую форму. С увеличением количества жидкости поверхность становится все более ровной, так как на нее действует сила тяжести. Наглядным проявлением различия в мелких и крупных пузырьках воздуха может служить такой опыт: если соединить два разных по размеру пузырька гибкой трубкой, то воздух будет переходить из маленького пузырька в крупный, пока маленький не исчезнет совсем. Это объясняется тем, что давление в маленьком пузырьке больше, чем в большом.

На законе Лапласа основан один из самых распространенных методов определения поверхностного натяжения – метод наибольшего давления пузырьков, предложенный П. А. Ребиндером. В методе измеряется давление, при котором происходит проскок газового пузырька из капилляра, опущенного в исследуемую жидкость и стандартную. Обычно в качестве стандартной жидкости используют воду. В момент проскакивания пузырька измеряемое давление будет равно капиллярному давлению, а радиус кривизны поверхности пузырька – радиусу капилляра.

Запишем уравнение Лапласа для воды:

$$\Delta p_o = \frac{2\sigma_o}{r} \quad (3.139)$$

и для исследуемой жидкости:

$$\Delta p_x = \frac{2\sigma_x}{r}, \quad (3.140)$$

разделим (3.140) на (3.139):

$$\sigma_x = \sigma_o \frac{\Delta p_x}{\Delta p_o}. \quad (3.141)$$

Соотношение (3.141) – основная расчетная формула метода Ребиндера. Из (3.141) следует, что если известно поверхностное натяжение воды σ_o и давление при проскакивании пузырька для стандартной жидкости Δp_o и исследуемой Δp_x , то можно легко найти поверхностное натяжение исследуемой жидкости σ_x .

3.8.2. Капиллярное поднятие

В тонких капиллярных трубках можно наблюдать подъем уровня жидкости, причем чем уже капилляр, тем высота этого поднятия больше. Так, в капиллярах почвы с $r = 10^{-4}$ см; $h = 15$ м; $r = 10^{-5}$ см, $h = 150$ м; $r = 10^{-7}$ см, $h = 15$ км. Капиллярным поднятием объясняется обеспечение верхнего растительного покрова земли влагой, появление сырости на стенах зданий, кровообращение в кровеносных сосудах, пропитка тканей и бумаги и т. д.

Причина капиллярного поднятия заключается в том, что жидкость, смачивая стенки капилляра, образует определенную кривизну поверхности, а возникающее при этом капиллярное давление (давление Лапласа) поднимает жидкость в капилляре до тех пор, пока вес столба жидкости не уравновесит действующую силу.

Поднятие жидкости в капилляре наблюдается тогда, когда кривизна поверхности жидкости *отрицательная*, то есть образуется вогнутый мениск, например, при смачивании. Давление Лапласа стремится растянуть жидкость и поднимает ее. Это *положительное* капиллярное поднятие ($h > 0$) (рис. 3.50, а). Если же кривизна

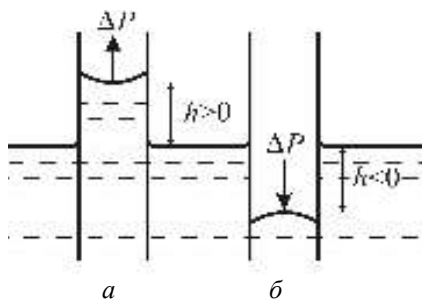


Рис. 3.50. Капиллярное поднятие жидкости в капилляре при смачивании (а) и не-смачивании (б)

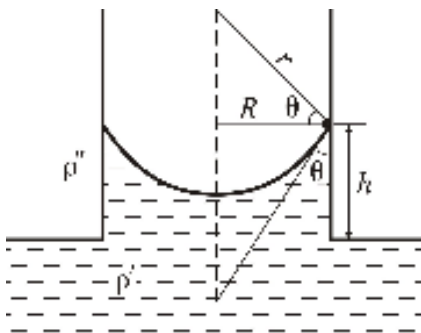


Рис. 3.51. Связь высоты капиллярного поднятия h с параметрами капилляра и жидкости

равновесии, когда давление Лапласа уравновешено столбом жидкости (рис. 3.51):

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} = h(\rho' - \rho'')g;$$

$$R = r \cos \theta, \quad r = \frac{R}{\cos \theta};$$

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{Rg(\rho' - \rho'')}. \quad (3.142)$$

Уравнение (3.142) – формула Жюрена, где ρ' , ρ'' – плотности жидкости и воздуха; σ – поверхностное натяжение жидкости; θ – краевой угол смачивания; R – радиус основания капилляра; r – радиус кривизны.

Для полного смачивания $\cos \theta = 1$, и пренебрегая ρ'' – плотностью воздуха по сравнению с ρ' – плотностью жидкости, получаем упрощенную формулу Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma}{Rg\rho}. \quad (3.143)$$

Для поднятия воды в стекле применимо уравнение (3.143), так как $\theta = 0-5^\circ$, а $\cos \theta = 1$.

Капиллярное давление будет наблюдаться и между погруженными параллельными пластинками (рис. 3.52). Здесь мениск имеет цилиндрическую

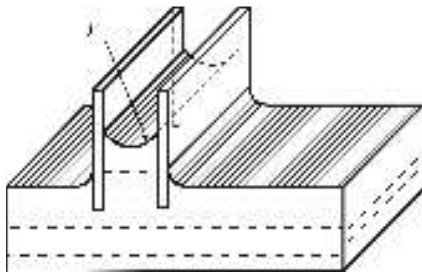


Рис. 3.52. Капиллярное поднятие жидкости между пластинами

форму, для него давление Лапласа будет в два раза меньше:

$$\Delta p = \frac{\sigma}{r}; \quad (3.144)$$

$$h = \frac{\sigma}{rg\rho}. \quad (3.145)$$

Измерение *высоты капиллярного поднятия* также является пространственным методом определения поверхностного натяжения жидкости. По этому методу измеряют высоту поднятия жидкости в капилляре и сравнивают ее с высотой поднятия стандартной жидкости. Расчет проводится по формуле, в основе которой лежит уравнение Жюрена вида (3.143).

Для стандартной жидкости (обычно используют воду)

$$h_0 = \frac{2\sigma_0}{R\rho_0 g}, \quad (3.146)$$

Для исследуемой жидкости

$$h_x = \frac{2\sigma_x}{R\rho_x g}. \quad (3.147)$$

Поделив (3.147) на (3.146), имеем расчетное уравнение метода капиллярного поднятия:

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{h_x \rho_x}{h_0 \rho_0}. \quad (3.148)$$

Для нахождения σ_x нужно знать поверхностное натяжение стандартной жидкости σ_0 , ее плотность ρ_0 , плотность исследуемой жидкости ρ_x , а также экспериментальные значения высот h_x и h_0 .

3.9. Лабораторная работа № 4

"СМАЧИВАНИЕ И АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ"

Цель работы || Изучение смачивания полимерных материалов жидкостями и оценка для них работы адгезии.

Адгезия и смачивание тесно связаны между собой. Прочность адгезионной связи зависит от полноты контакта соприкасающихся фаз, а полный контакт и, соответственно, высокая адгезия возможны только при условии хорошего смачивания поверхности твердого тела. Явления адгезии и смачивания играют большую роль в технологии получения полимеров, при их переработке, при проведении таких процессов, как крашение и склеивание, пропитка пористых тел, нанесение покрытий на полимерные материалы. Возможность изменения условий смачивания используется для прида-

ния водонепроницаемости или водостойкости различным материалам и покрытиям. Адгезия влияет на производительность технологического оборудования.

Значительной адгезией обладают все виды *пищевых масс*, и она часто рассматривается как нежелательное явление, приводящее к потере пищевого сырья. Например, остаточное количество молока после опорожнения *гидрофильной* стеклянной тары в 1,5 раза оказывается выше, чем в случае использования *гидрофобного* полиэтилена. Адгезия и смачивание сыпучих масс определяет условия перевода сухих продуктов в растворимый продукт.

В состоянии равновесия взаимодействие между жидкостью и твердым телом (или другой жидкостью) *краевой угол смачивания* θ , определяется уравнением Юнга (3.110): $\sigma_{02} = \sigma_{12} + \sigma_{01} \cos \theta$, где σ_{01} – поверхностное натяжение жидкости на границе с газом (воздухом);

σ_{02} – поверхностное натяжение твердого тела на границе с газом (воздухом);

σ_{12} – межфазное натяжение на границе конденсированных фаз (твердое тело – жидкость).

Работа адгезии W_a количественно характеризует взаимодействие между двумя разными фазами и определяется уравнением Дюпре (3.117): $W_a = \sigma_{01} + \sigma_{02} - \sigma_{12}$.

Уравнение Юнга–Дюпре (3.119) позволяют рассчитать работу адгезии по экспериментально найденному краевому углу смачивания θ : $W_a = \sigma_{01}(1 + \cos \theta)$.

Смачивающая способность жидкостей и их адгезионное взаимодействие с твердыми телами определяются природой веществ, составляющих контактирующие фазы, в первую очередь поверхностным натяжением $\sigma_{т-г}$ (σ_{02}) и состоянием твердой поверхности.

Экспериментальное определение поверхностного натяжения жидкости на границе с газом не вызывает затруднений. Надежных методов определения σ на границах с твердым телом (твердое тело-газ, твердое тело-жидкость) нет. Поэтому для оценки значений σ на границе с твердым телом используют косвенные методы. Один из них состоит в определении *критического поверхностного натяжения смачивания* $\sigma_{кр}$. Его находят по зависимости краевого угла смачивания $\cos \theta$ от поверхностного натяжения наносимой жидкости σ_{01} . Для многих твердых поверхностей $\cos \theta$ линейно растет при уменьшении σ_{01} (рис. 3.53). Это позволяет экстраполировать прямую $\cos \theta = f(\sigma_{01})$ до пересечения с прямой $\cos \theta = 1$, параллельной оси абсцисс и найти значение σ_{01} , при котором достигается пол-

ное смачивание данной твердой поверхности (рис. 3.53). Это значение $\sigma_{01}(\cos \theta=1)$ и называют *критическим поверхностным натяжением смачивания* ($\sigma_{кр}$).

Таким образом, критическое поверхностное натяжение соответствует нулевому краевому углу, то есть полному смачиванию, хотя фактически подобной жидкости в природе для данной поверхности может и не быть. При взаимодействии различных жидкостей с одними и теми же поверхностями получается одинаковое значение $\sigma_{кр}$. По вели-

чине $\sigma_{кр}$, наряду с краевым углом смачивания θ , принято оценивать смачивание твердых поверхностей, так как $\sigma_{кр}$ не зависит от природы и свойств наносимых жидкостей, а определяется свойствами смачиваемого твердого тела.

Из уравнения Юнга следует, что $\sigma_{01} = \sigma_{кр} \approx \sigma_{02}$, то есть можно принять, что $\sigma_{кр}$ соответствует поверхностному натяжению твердого тела, когда $\sigma_{12} \approx 0$, а также тогда, когда $\sigma_{02} \gg \sigma_{12}$ и $\sigma_{01} \gg \sigma_{12}$. Это условие реализуется лишь для низкоэнергетических поверхностей. К ним относятся, например, все полимерные материалы, обладающие низкой смачиваемостью и, следовательно, малым значением σ_{12} . Для высокоэнергетических поверхностей это условие не выполняется. Поэтому $\sigma_{кр}$ позволяет характеризовать лишь низкоэнергетические твердые поверхности, например, полиэтилен или полистирол ($\sigma_{кр} = 31$ и 34 мДж/м² соответственно).

Описанный способ определения критического поверхностного натяжения $\sigma_{кр}$ (σ_{02}) носит название *метода Цисмана*.

Линейную зависимость $\cos \theta = f(\sigma_{01})$ можно описать уравнением (3.149):

$$\cos \theta = 1 - b(\sigma_{01} - \sigma_{кр}), \quad (3.149)$$

где $b = \operatorname{tg} \alpha$.

Определив критическое поверхностное натяжение смачивания, можно рассчитать и работу адгезии W_a .

Для работы адгезии, с учетом уравнения Юнга–Дюпре, имеем:

$$W_a = \sigma_{01}(2 + b\sigma_{кр}) - b\sigma_{01}^2. \quad (3.150)$$

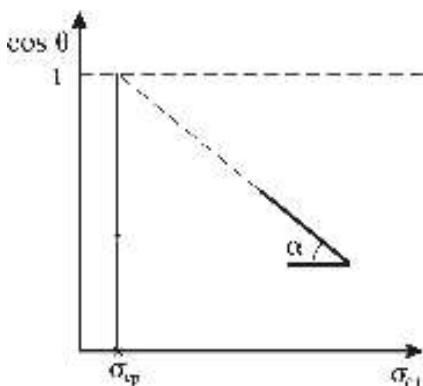


Рис. 3.53. Определение поверхностного натяжения твердых тел по методу Цисмана

Уравнение (3.150) представляет собой уравнение параболы, вершина которой соответствует:

$$\sigma_{01} = 1/b + 0,5\sigma_{кр}. \quad (3.151)$$

Таким образом, максимальная работа адгезии

$$W_{a \max} = 1/b + \sigma_{кр} + 0,25b\sigma_{кр}^2. \quad (3.152)$$

Природу поверхности твердого тела по отношению к смачиванию можно изменить путем *модифицирования* (изменения природы) поверхности. Один из наиболее распространенных способов модифицирования поверхности возможен путем адсорбции на ней поверхностно-активных веществ (ПАВ). В результате адсорбции ПАВ уменьшается поверхностное натяжение и изменяются не только краевой угол смачивания θ , но и скорость растекания жидкости. Поверхностное натяжение твердого тела на границе с жидкостью и газом можно уменьшить за счет предварительной адсорбции ПАВ до контакта с жидкостью. Поверхностное натяжение жидкости на границе с газом и с твердым телом можно изменять, растворяя в жидкости соответствующие ПАВ. Влияние ПАВ на смачивание зависит от того, на какой поверхности раздела они адсорбируются. Если поверхность твердого тела гидрофобная, то адсорбция ПАВ из водных растворов возможна и молекулы ПАВ располагаются на границе раздела фаз в соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера (п. 3.7.3).

В результате адсорбции поверхностное натяжение на границе раздела фаз снижается (σ_{01} и σ_{12}) и поверхность твердого тела смачиваются лучше, так как $\cos \theta$ возрастает согласно уравнению Юнга, а поверхность твердого тела становится менее гидрофобной. Происходит *гидрофилизация* поверхности. Если поверхность твердого тела гидрофильна, т. е. жидкость смачивает ее, то адсорбции ПАВ на ней не происходит. В этом случае изменение θ связано в основном с уменьшением σ_{01} . Возможен и противоположный эффект – *гидрофобизация* гидрофильных материалов, что обеспечивает их смачивание неполярными органическими жидкостями (маслами). Для управления смачиванием необходимо учитывать прежде всего ориентирование дифильных молекул ПАВ на границах раздела фаз, используя правило Ребиндера.

Об изменении характера взаимодействия твердой поверхности со смачивающей жидкостью в результате адсорбции ПАВ можно судить по работе смачивания $W_{см}$. Она определяется как разность поверхностного натяжения на границе Т–Г и Т–Ж:

$$W_{см} = \sigma_{02} - \sigma_{12} \quad (3.153)$$

или, с учетом уравнения Дюпре:

$$W_{\text{см}} = \sigma_{01} \cdot \cos \theta. \quad (3.154)$$

Работа смачивания может быть положительной или отрицательной в зависимости от знака $\cos \theta$. Она может меняться по величине и по знаку при различной ориентации молекул ПАВ на границе раздела фаз. Концентрация ПАВ, при которой происходит изменение смачивания поверхности, называется точкой инверсии смачивания (ТИС).

3.9.1. Содержание работы

1. Измерить краевые углы смачивания $\cos \theta$ при разных концентрациях растворов ПАВ.
2. Измерить поверхностное натяжение растворов ПАВ σ_{01} при разных концентрациях.
3. Построить зависимость $\cos \theta$ от σ_{01} и определить величину $\sigma_{\text{кр}}$ для полимера.
4. Рассчитать работу адгезии W_a и работу смачивания $W_{\text{см}}$ для каждого раствора ПАВ.
5. Построить зависимость $W_a = f(\sigma_{01})$ и определить $W_{a_{\text{max}}}$ для полимера с данными ПАВ.

3.9.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов

Определяют краевые углы θ при смачивании полимера (тефлона) или других полимеров (по заданию) чистыми жидкостями, имеющими различные значения поверхностного натяжения σ , например, растворами бутилового (амилового) спиртов или другими (по заданию).

Растворы ПАВ готовят в тщательно вымытых колбах на 50 мл из исходной концентрации 0,2 м путем разбавления (табл. 3.7).

Таблица 3.7

№ опыта	Концентрация растворов	Объем исходного раствора спирта, мл	Объем H_2O , мл
1	0,025	6,3	43,7
2	0,05	12,6	37,4
3	0,10	25	25
4	0,15	38	12
5	0,2	50	0

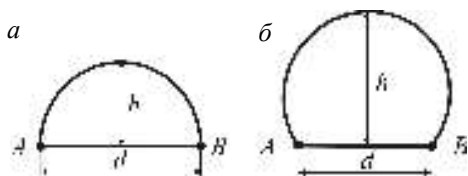


Рис. 3.54. Схема определения краевых углов смачивания

Поверхность пластинок полимеров перед измерением тщательно обезжиривают с помощью ватки, смоченной толуолом. Вначале определяют θ для пластинок, смачиваемых дистиллированной водой, а затем пригото-

вовленными растворами спиртов. Измерение начинают с растворов, имеющих меньшую концентрацию.

Краевые углы θ находят по данным измерений высоты капли жидкости h и диаметра ее основания d (рис. 3.54, а).

$$\cos \theta = \frac{r^2 - h^2}{r^2 + h^2}, \quad (3.155)$$

где $r = d/2$.

При $r < h < 2r$ (рис. 3.54, б) $\cos \theta$ вычисляют по более простой формуле:

$$\cos \theta = 1 - h/r. \quad (3.156)$$

Геометрические параметры капель находят с помощью установки, схема которой приведена на рис. 3.55.

Описание лабораторной установки

Измерительную ячейку (кювету 1) устанавливают на металлический держатель – столик 2 (рис. 3.55). На подставку 3 в ячейке помещают пластинку (пленку) полимера 4 и включают лампу осветителя 5. Лампу следует включать только на время измерения. На

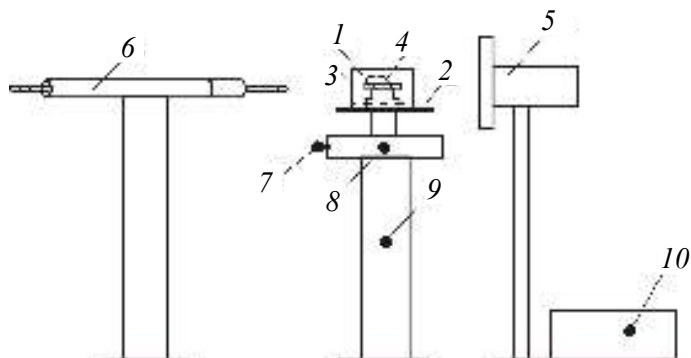


Рис. 3.55. Схема установки для измерения краевых углов смачивания

массивном штативе укреплен отсчетный микроскоп 6, с помощью которого измеряется расстояние между двумя точками.

В кювету заливают 1 мл исследуемой жидкости и с помощью микропипетки наносят каплю жидкости на поверхность пластинки у самого, ее края, обращенного в сторону объектива отсчетного микроскопа, после чего ячейку закрывают крышкой. Для хорошей воспроизводимости результатов необходимо наносить 3 капельки жидкости примерно одинаковых размеров (2–3 мм в диаметре). При исследовании смачивания полимера измерения следует проводить через 5 мин после нанесения жидкости на пластинку, так как формирование адсорбционных слоев идет довольно медленно.

Перед измерением с помощью винтов 7, 8, 9 регулируют положение столика-держателя для получения резкого изображения контуров капли и пластинки. Контрастность изображения зависит также и от освещения, регулировка которого осуществляется путем поворота рукоятки трансформатора 10. Целесообразно работать при небольшом накале осветителя.

Высоту капель h и диаметр основания d измеряют с помощью отсчетного микроскопа МИР-2, общий вид которого приведен на рис. 3.56. Микроскоп имеет отсчетную окулярную шкалу. Он состоит из выдвижного тубуса 1, вставленного в корпус 2. На тубусе нанесены деления. В верхнюю часть тубуса вставлен окуляр 3 с отсчетной шкалой и объектив 4. Выдвижной тубус позволяет изменять расстояние между объективом и окуляром и тем самым изменять увеличение микроскопа. Корпус микроскопа крепится на штативе.

Порядок работы

Производят фокусировку микроскопа на исследуемую поверхность и находят на ней две точки (A и B), расстояние между которыми необходимо измерить (рис. 3.54). Для этого совмещают шкалу с основанием капли и производят отсчет в делениях шкалы, соответствующей основанию капли d . Затем поворачивают тубус

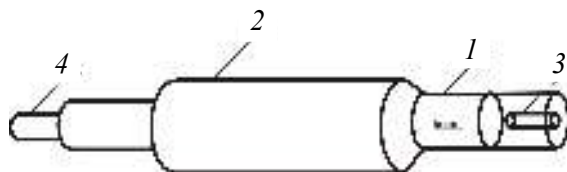


Рис. 3.56. Отсчетный микроскоп МИР-2

окуляра вокруг оси и совмещают шкалу с серединой основания капли. Производят отсчет высоты h в делениях шкалы при том же увеличении микроскопа. Оно сохраняется постоянным, если расстояние между объективом и окуляром не меняется. Абсолютных значений величин d и h не требуется, так как при расчете $\cos \theta$ используется отношение этих величин.

Если на микроскопе появилась пыль, нужно обтереть его чистой тряпочкой. Особое внимание следует обращать на чистоту оптических деталей микроскопа. Поверхности линз протирают мягкой тряпочкой, смоченной эфиром или спиртом.

Все измерения краевого угла проводят 3 раза и величину угла θ находят как среднее арифметическое. Полученные экспериментальные данные заносят в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Концентрация раствора ПАВ	d	h	$\cos \theta$	σ	W_a	W_{cm}
H ₂ O						
0,025						
0,05						
0,10						
0,15						
0,2						

Внимание! При измерении краевого угла большое значение имеет чистота пленок (пластинок), пипеток и посуды, поскольку даже случайное загрязнение может существенно изменить величину угла θ . Поэтому во всех опытах пластинку нужно брать за угол или ребро. Пипетки при смене растворов следует тщательно промывать.

Определение поверхностного натяжения жидкостей проводят методом наибольшего давления пузырьков, или по методу отрыва кольца для всех растворов ПАВ, начиная со стандартной жидкости (H₂O). Оба метода подробно описаны в лабораторных работах № 2 и № 13.

На основе полученных данных строят зависимость $\cos \theta = f(\sigma_{01})$ и экстраполяцией прямой до $\cos \theta = 1$ определяют величину $\sigma_{кр}$. По уравнению (3.150) рассчитывают значения работы адгезии W_a для каждого образца и W_{cm} по уравнению (3.154).

Строят кривую $W_a = f(\sigma_{01})$, по которой находят $W_{a \max}$ или рассчитывают по уравнению (3.151).

3.10. Лабораторная работа № 5

"АДСОРБЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ (ПАВ)"

Цель работы	Изучение влияния адсорбции ПАВ на смачивание твердых поверхностей методом измерения краевых углов. Оценка инверсии смачивания. Определение работ смачивания и адгезии.
-------------	--

3.10.1. Содержание работы

1. Измерить краевые углы смачивания $\cos \theta$ при разных концентрациях растворов ПАВ.
2. Измерить поверхностное натяжение растворов ПАВ при разных концентрациях.
3. Построить зависимость $\cos \theta = f(C_{\text{ПАВ}})$ (изотерму смачивания).
4. Построить зависимость $W_{\text{см}} = f(C_{\text{ПАВ}})$.
5. Определить точку инверсии смачивания по двум зависимостям.

3.10.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов

Готовят растворы ПАВ (по заданию) в соответствии с табл. 3.7 (лаб. работы № 4). Измеряют поверхностное натяжение растворов ПАВ, начиная с чистого растворителя (воды) по любому методу, описанному в лаб. работах № 2 или № 13, а также краевые углы θ на границах твердая поверхность – H_2O – воздух и твердая поверхность – раствор ПАВ–воздух по методике, описанной в лаб. работе № 4.

По формулам (3.150) и (3.154) рассчитывают работу адгезии W_a и работу смачивания $W_{\text{см}}$ для каждого раствора. Все данные по величинам θ , σ , W_a и $W_{\text{см}}$ заносят в табл. 3.8 (лаб. работа № 4). Затем строят изотерму смачивания $\cos \theta = f(C_{\text{ПАВ}})$ и зависимость $W_{\text{см}} = f(C_{\text{ПАВ}})$, по которым находят точку инверсии смачивания (ТИС).

Точку инверсии смачивания находят по двум зависимостям и сравнивают ее значение между собой.

3.10.3. Вопросы и задачи к лабораторным работам № 4, 5

Перечень контрольных вопросов

1. Что называют адгезией и смачиванием? Какие параметры используют для их количественных характеристик?

2. Уравнение Юнга. Какие поверхности называются гидрофильными, гидрофобными?
3. Какая взаимосвязь между адгезией и способностью жидкости смачивать твердую поверхность?
4. Как влияет природа твердого тела и жидкости на смачивание и адгезию?
5. В чем состоит метод определения критического поверхностного натяжения твердых поверхностей?
6. Как влияет неоднородность и шероховатость твердых поверхностей на смачивание и адгезию?
7. Как можно повлиять на смачивание поверхностей? Что такое модифицирование поверхности?
8. Чем обусловлено изменение смачивания водой твердых поверхностей при введении ПАВ?
9. Каковы условия растекания жидкости на твердой поверхности?
10. В чем состоит причина капиллярного поднятия жидкости?
11. Как влияет кривизна поверхности на внутреннее давление жидкости? Уравнение Лапласа.
12. Что такое точка инверсии смачивания (ТИС)?

Задачи

1. Вычислите работы адгезии и когезии раствора сахарозы, если его поверхностное натяжение составляет 30 мДж/м^2 , а измеренный краевой угол смачивания составляет 10° .
2. Для 0,1 %-ного раствора эфиров сахарозы, поверхностное натяжение которого составляет 30 мДж/м^2 , определите равновесную работу когезии и адгезии, если краевой угол смачивания на твердой поверхности равен 15° .
3. Определите величину смачивания ртути по стеклу, если известно, что σ ртути равно 475 мДж/м^2 , а работа адгезии составляет 171 мДж/м^2 .
4. Найдите коэффициент растекания воды на парафине, если известно, что краевой угол смачивания равен 111° , а поверхностное натяжение воды равно $71,96 \text{ мДж/м}^2$.
5. Рассчитайте работу W_a для воды, глицерина и раствора желатина при нанесении на фторопласт, если $\sigma_{\text{воды}} = 72 \text{ мДж/м}^2$, $\theta = 108^\circ$; $\sigma_{\text{гл}} = 63 \text{ мДж/м}^2$, $\theta = 100^\circ$; $\sigma_{\text{жел}} = 160 \text{ мДж/м}^2$, $\theta = 86^\circ$.
6. Рассчитайте работу адгезии для воды, глицерина, трикрезилфосфата и бензола, смачивающих фторопласт. Поверхностное натяжение (на границе с воздухом) воды, глицерина, тракрезил-

фосфата и бензола соответственно равны 71,96; 63,2; 40,9; 28,9 мДж/м², а краевые углы составляют 108, 100, 75 и 46°.

7. Рассчитайте работу адгезии ртути к стеклу при $T = 293$ К, если известен краевой угол $\theta = 130^\circ$. Поверхностное натяжение ртути 475 мДж/м². Найдите коэффициент растекания ртути по поверхности стекла.

8. Рассчитайте работу W_a крови к стеклянной пластинке при $T = 293$ К, если угол смачивания $\theta = 68^\circ$, $\sigma_{кр} = 65$ мДж/м². Найдите коэффициент растекания f крови по поверхности стекла.

9. Установите, что будет преобладать адгезия или когезия в растворе соевого изолята, нанесенного на мясо, если $\sigma_{01} = 73$ мДж/м², $\theta = 93^\circ$.

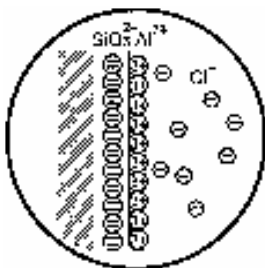
10. Экспериментально получено значение коэффициента растекания f гептанола по воде, равное 37 мДж/м². Рассчитайте межфазное натяжение на границе вода – гептанол, принимая значения поверхностных натяжений воды и гептанола соответственно 71,96 и 26,1 мДж/м².

11. Рассчитайте внутреннее давление в капле жировой эмульсии, если межфазное натяжение равно 55 мДж/м², а дисперсность эмульсии составляет 10^6 м⁻¹.

12. Какова величина поверхностного натяжения ртути, если в стеклянном капилляре с радиусом $r = 0,4 \cdot 10^{-3}$ м отрицательное капиллярное поднятие составляет $18 \cdot 10^{-3}$ м. Плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3$ кг / м³.

13. Поверхностное натяжение воды при $T = 280$ К равно $74,22 \cdot 10^{-3}$ мДж/м², а температурный коэффициент $\alpha = -0,15 \cdot 10^{-3}$. Определите поверхностное натяжение воды при $T = 380$ К.

14. Вычислите полную поверхностную энергию для четыреххлористого углерода при температуре 40 °С, если свободная энергия равна 24,68 мДж/м², а температурный коэффициент поверхностного натяжения равен $\alpha = -0,117 \cdot 10^{-3}$.



В дисперсных системах кроме компонентов, составляющих дисперсную фазу и дисперсионную среду, часто присутствует электролит как продукт химической реакции или как непрореагировавший избыток исходных веществ. На границе твердая поверхность – жидкость происходит адсорбция ионов электролита, сопровождающаяся перераспределением зарядов между фазами, поскольку ионы представляют из себя частицы, несущие электрический заряд. В результате такого перераспределения на границе раздела фаз возникают два слоя противоположных зарядов, получивших название *двойного электрического слоя* (ДЭС). Важнейшие свойства дисперсных систем тесно связаны с существованием ДЭС.

Познакомимся с различными случаями возникновения двойного электрического слоя.

4.1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ (ДЭС)

Как известно из электрохимии, равновесие в системе, в которой контактирующие фазы имеют разные электрические потенциалы ϕ , определяется условием равенства электрохимических потенциалов $\bar{\mu}_i$, связанных с их химическими потенциалами μ_i соотношением

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + ZF\phi, \quad (4.1)$$

где Z – валентность иона;

F – число Фарадея.

Для заряженных частиц электрохимический потенциал имеет две составляющие – химическую и электрическую, для незаряженных он равен химическому потенциалу.

Химический потенциал данного компонента в разных фазах в общем случае имеет различные значения:

$$\mu_i^{(I)} \neq \mu_i^{(II)}. \quad (4.2)$$

При контакте двух фаз на границе раздела происходит самопроизвольный переход компонентов из фазы с более высоким значением химического потенциала в фазу с меньшим значением μ . Переход осуществляется до установления состояния равновесия, характеризующегося равенством химических потенциалов в обеих фазах:

$$\mu_i^{(I)} = \mu_i^{(II)}. \quad (4.3)$$

Для ионов при равновесии фазы будут заряжены разноименно, возникает ДЭС и равновесный потенциал между двумя фазами. В зависимости от условий может происходить переход ионов из раствора в поверхностный слой – *адсорбция* или из твердой фазы в раствор – *поверхностная диссоциация*. В первом случае ДЭС называется *адсорбционным*, во втором – образованным за счет *поверхностной диссоциации*.

Для примера рассмотрим твердую поверхность AgI, находящуюся в контакте с раствором KI. Ионы йода являются общими для обеих фаз.

1. Если $\mu_{I^-}^{p-p} > \mu_{I^-}^{т.ф.}$, то ионы йода будут переходить из раствора и достраивать кристаллическую решетку твердой фазы до установления равновесия, характеризующегося равенством (4.3). При этом AgI приобретает отрицательный заряд, а избыточные катионы K^+ под действием электростатических сил окажутся притянутыми к твердой поверхности, образуя внешнюю обкладку ДЭС. Внутреннюю обкладку составляют адсорбированные ионы Γ . Они называются *потенциалопределяющими*, а ионы K^+ – *противоионами*. Адсорбция ионов йода специфическая, она возможна потому, что ионы йода достраивают кристаллическую решетку твердой фазы в соответствии с правилом Фаянса:

на поверхности твердой фазы адсорбируются те ионы, которые входят в состав этой фазы, или изоморфны с ними.

ДЭС будет иметь строение, представленное на рис. 4.1, а.

2. Если $\mu_{I^-}^{p-p} < \mu_{I^-}^{т.ф.}$, то ионы Γ будут переходить в раствор за счет поверхностной диссоциации ионов кристаллической решетки и образовывать у поверхности внешнюю обкладку ДЭС. Это возможно тогда, когда концентрация анионов Γ в растворе будет мала,

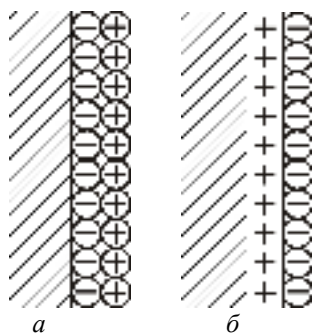


Рис. 4.1. Модель строения ДЭС адсорбционного (а) и образованного за счет поверхностной диссоциации (б)

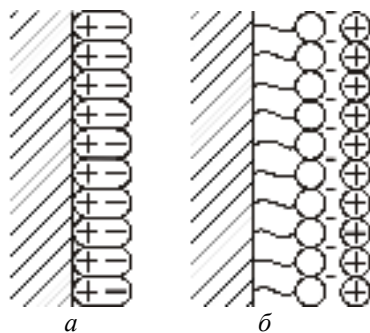


Рис. 4.2. Модель образования ДЭС за счет адсорбции полярных молекул воды (а) и олеата натрия (б)

и химический потенциал ионов в растворе $\mu_{\text{и}}^{\text{р-р}}$ будет также мал. Поверхность зарядится положительно и будет служить внутренней обкладкой ДЭС. Строение ДЭС в этом случае показано на рис. 4.1, б.

Если поверхность образуются веществами, не способными обмениваться заряженными частицами, то возможен другой механизм образования ДЭС. Он может образовываться за счет адсорбции недиссоциированных полярных молекул или их ориентации на границе раздела фаз. Такими молекулами могут быть молекулы воды, которые, ориентируясь к поверхности, способны образовывать ДЭС, а также полярные молекулы ПАВ типа олеата натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ (рис. 4.2).

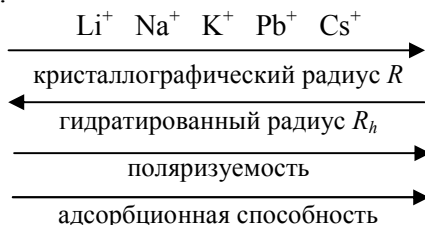
Образование зарядов на поверхности может происходить также за счет внешней поляризации, то есть добавления или уменьшения числа электронов на поверхности, например, от внешнего источника тока. Заряженная таким образом поверхность образует внутреннюю обкладку ДЭС, а внешняя будет образовываться ионами раствора, перераспределившимися под влиянием электрического поля.

4.2. АДОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ИОНОВ

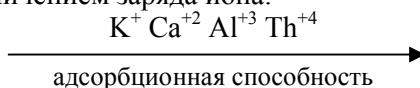
Ионы обладают различной адсорбируемостью в зависимости от своей природы. Адсорбционная способность ионов возрастает с увеличением радиуса иона. Это объясняется тем, что с увеличением радиуса иона растет их поляризуемость и, следовательно, способность к электростатическому взаимодействию. В то же время с ростом радиуса уменьшается гидратация ионов, то есть способ-

ность образовывать прослойки растворителя на поверхности. Известно, что гидратированные радиусы ионов R_h располагаются в порядке, обратном их собственным (кристаллографическим) радиусам R . Например, для ионов щелочных металлов кристаллографические радиусы возрастают при переходе от иона Li^+ к иону Cs^+ , а гидратированные радиусы возрастают в обратном порядке – от Cs^+ к Li^+ . Поскольку ионы адсорбируются в гидратированном виде из водных растворов, поэтому во внимание в этих случаях нужно принимать гидратированные радиусы R_h .

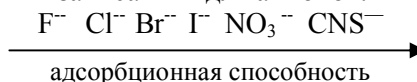
Объяснить это обстоятельство можно тем, что в основе адсорбционных сил для заряженных частиц лежит кулоновское взаимодействие, которое возрастает с уменьшением расстояния, то есть обратно пропорционально величине R_h^2 . Поляризуемость ионов возрастает в том же направлении и, следовательно, усиливает электростатическое взаимодействие. Для ряда ионов щелочных металлов будем иметь:



В то же время кулоновские силы прямо пропорциональны заряду. Поэтому для разнозарядных ионов адсорбционная способность возрастает с увеличением заряда иона:



Ряды ионов, расположенные в порядке возрастания их адсорбционной способности, называются *лиотропными* (ЛТР). Представленные выше два ряда катионов являются лиотропными. Лиотропные ряды могут быть записаны и для анионов:



Лиотропный ряд может быть смешанным, то есть записанным в порядке возрастания адсорбционной способности катионов и анионов.

Обычно радиусы анионов больше радиусов катионов, и они обладают большей адсорбционной способностью. Поэтому в природе чаще встречаются *отрицательно* заряженные поверхности.

4.3. СВЯЗЬ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ С ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ЗАРЯДОМ. УРАВНЕНИЕ ЛИППМАНА

Образование двойного электрического слоя происходит самопроизвольно и является результатом стремления системы к уменьшению энергии поверхностного слоя. Это снижение поверхностной энергии приводит к увеличению электрической энергии в системе. Термодинамическое соотношение между поверхностной и электрической энергиями можно получить так же, как и адсорбционное уравнение Гиббса, связывающее поверхностную и химическую энергии. Запишем объединенное уравнение I и II начал термодинамики относительно изменения энергии Гиббса для поверхностного слоя:

$$dG = -sdT + VdP + \sum \mu_i dn_i + \sigma dS + \phi dq. \quad (4.4)$$

При $T, P, n = \text{const}$

$$dG = \sigma dS + \phi dq. \quad (4.5)$$

Проинтегрируем уравнение (4.5) при постоянных σ и q :

$$G = \sigma S + \phi q. \quad (4.6)$$

Теперь вновь продифференцируем уравнение (4.6), считая все параметры переменными:

$$dG = \sigma dS + Sd\sigma + \phi dq + qd\phi. \quad (4.7)$$

Сопоставляя (4.5) и (4.7), получим:

$$Sd\sigma + qd\phi = 0 \quad (4.8)$$

или

$$-d\sigma = q/S d\phi. \quad (4.9)$$

Введем представление о *поверхностной плотности заряда*, то есть заряде, приходящемся на единицу поверхности раздела фаз:

$$q/S \equiv q_s \quad (4.10)$$

Учитывая (4.10), будем иметь

$$-d\sigma = q_s d\phi; \quad (4.11)$$

$$-d\sigma/d\phi = q_s. \quad (4.12)$$

Из уравнения (4.12), которое называется уравнением Липпмана, видно, что поверхностная энергия переходит в заряд. Чем сильнее поверхностное натяжение снижается с ростом потенциала, тем больше заряд поверхности. Сравним уравнение Липпмана с адсорбционным уравнением Гиббса, записанным для одного компонента:

$$-d\sigma = \Gamma d\mu; \quad (4.13)$$

$$-d\sigma/d\mu = \Gamma. \quad (4.14)$$

Из уравнения (4.14) видно, что поверхностная энергия переходит в адсорбцию.

Пользуясь уравнениями Липпмана и Гиббса, можно найти связь между адсорбцией и электрическим зарядом. Сравним уравнения (4.11) и (4.13). Левые части уравнений одинаковые, поэтому приравняем правые:

$$q_s d\varphi = \Gamma d\mu \quad (4.15)$$

или
$$q_s = \Gamma d\mu / d\varphi; \quad (4.16)$$

$$\Gamma = q_s d\varphi / d\mu. \quad (4.17)$$

Уравнения (4.16) и (4.17) выражают связь между величинами адсорбции и заряда.

Из уравнения (4.15) может быть получено уравнение Нернста для электродного потенциала. Подставим в уравнение (4.15) выражение для поверхностной плотности заряда:

$$q_s = zF\Gamma_+, \quad (4.18)$$

где Γ_+ – гиббсовская адсорбция. При условии, что на поверхности из раствора адсорбируется только катионы, получаем

$$d\varphi = \frac{d\mu}{zF} = \frac{RT d\ln a_+}{zF};$$

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{zF} \ln a_+ \quad \text{или} \quad \varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_+. \quad (4.19)$$

Данное уравнение (4.19), полученное на основе уравнений Гиббса и Липпмана, является уравнением Нернста.

Электрокапиллярные кривые

Зависимость поверхностного натяжения от потенциала носит название *электрокапиллярной кривой (ЭКК)*. Она имеет вид равно-сторонней параболы, обращенной ветвями вниз. Максимум этой зависимости отвечает минимальному значению заряда ($d\sigma / d\varphi = 0$; $q_s = 0$). Увеличение положительного или отрицательного заряда поверхности ведет к снижению поверхностного натяжения (рис. 4.3).

Введение в раствор поверхностно-активных веществ изменяет форму ЭКК. Если ПАВ неионогенное, то оно адсорбируется вблизи потенциала нулевого заряда и на слабо заряженной поверхности. Максимум на кривой в этих условиях снижается, и форма ЭКК изменяется. Парабола имеет форму с размытым максимумом без сдвига его по оси потенциалов (рис. 4.4). Если же ПАВ будет ионо-

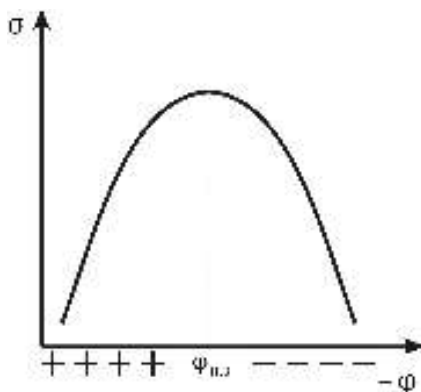


Рис. 4.3. Электрокапиллярная кривая

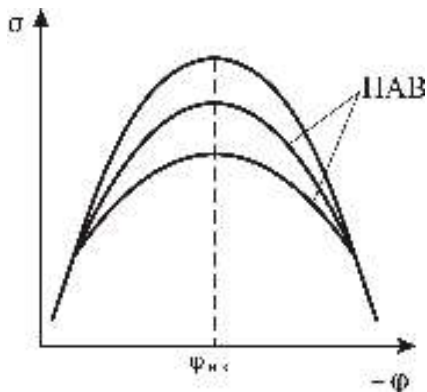


Рис. 4.4. Электрокапиллярные кривые в присутствии неионных ПАВ

генным, то есть адсорбирующиеся вещества будут иметь заряд, то потенциал нулевого заряда $\varphi_{н.з.}$ и соответствующий ему максимум ЭКК будет сдвигаться по оси потенциалов. Причем $\varphi_{н.з.}$ катионы сдвигают в положительную сторону, а анионы – в отрицательную (рис. 4.5 и 4.6).

Сдвиг $\varphi_{н.з.}$ можно объяснить тем, что адсорбция катионов идет на отрицательно заряженной поверхности и частично – на положительной (для ионов, обладающих большей адсорбционной способностью). Для десорбции катионов, чтобы получить незаряженную поверхность, ей нужно придать больший положительный заряд. Соответствующий ей $\varphi_{н.з.}$ оказывается сдвинутым в положительную

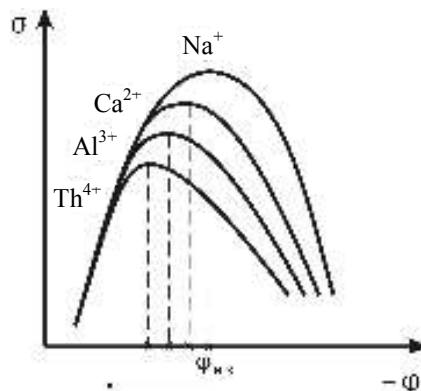


Рис. 4.5. Электрокапиллярные кривые в присутствии катионов

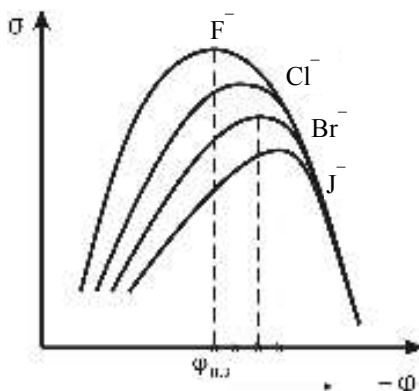


Рис. 4.6. Электрокапиллярные кривые в присутствии анионов

сторону по оси потенциалов. Те же рассуждения относятся и к адсорбции анионов: $\varphi_{н.з}$ сдвигается в отрицательную сторону по оси потенциалов, так как для десорбции анионов с поверхности ей нужно придать больший отрицательный заряд. По виду ЭКК можно изучать адсорбцию как нейтральных молекул (чаще всего органических), так и адсорбцию ионов. Такое изучение широко используется в электрохимических исследованиях.

4. 4. ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ДЭС

Теория Гельмгольца

В основу этой классической теории было положено представление о ДЭС как о плоском конденсаторе, состоящем из двух слоев противоположных зарядов, находящихся на расстоянии ионного радиуса. Строение ДЭС по схеме Гельмгольца приведено на рис. 4.1.

Распределение потенциала по Гельмгольцу в зависимости от расстояния x (x – координата, нормальная к поверхности) носит линейный характер, как в плоском конденсаторе, и весь скачок потенциала сосредоточен в пределах ДЭС (рис. 4.7). Он определяется формулой для плоского конденсатора.

$$\varphi = \frac{qd}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}, \quad (4.20)$$

где q – заряд; ε – диэлектрическая постоянная; d – толщина ДЭС; ε_0 – электрическая константа.

Теория Гельмгольца оказалась применимой лишь для очень концентрированных растворов. Основным ее недостатком было то, что она учитывала только электростатическое взаимодействие ионов с поверхностью и полностью игнорировала их тепловое движение. Учет теплового движения ионов был осуществлен в теории Гуи-Чапмена.

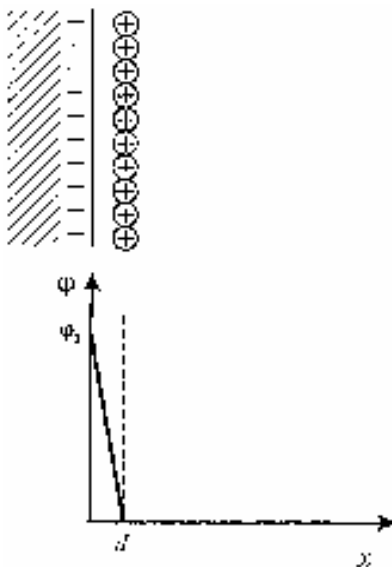


Рис. 4.7. Распределение потенциала в ДЭС по Гельмгольцу

Теория Гуи-Чапмена

По этой теории распределение зарядов в ДЭС является результатом равновесия двух сил – электростатического притяжения

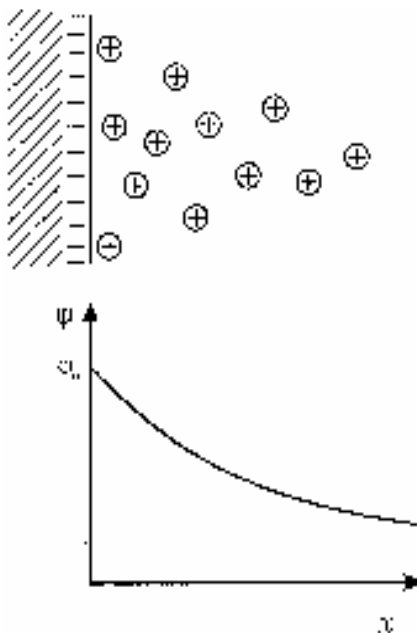


Рис. 4.8. Схема распределения ионов и потенциала в ДЭС по Гуи-Чапмену

ионов к поверхности и их теплового движения. Такой слой называется *диффузионным (размытым)* или *слоем Гуи*, в отличие от *гельмгольцевского* или *плотного* слоя. Распределение ионов от расстояния в диффузионном слое аналогично распределению молекул газа в земной атмосфере по высоте. Потенциал в диффузионном слое изменяется: с увеличением расстояния от поверхности приблизительно по экспоненциальному закону (рис. 4.8).

Недостатком теории Гуи-Чапмена явилось то, что она не учитывала размеры ионов, рассматривая их как точечные заряды, способные как угодно близко подходить к твердой поверхности. По этой теории не принимается во внимание специфическое

(неэлектростатическое) взаимодействие ионов с поверхностью. Недостатки теории были устранены в теории Штерна.

Теория Штерна

По теории Штерна рассматривается два случая:

1. При температуре абсолютного нуля, когда отсутствует тепловое движение, и все ионы находятся у поверхности, образуя плотный слой по Гельмгольцу.

2. При температуре отличной от абсолютного нуля, часть ионов под влиянием теплового движения переходит в диффузный слой. Другая часть ионов, в том числе и специфически адсорбированные, то есть находящиеся под действием химических сил, остаются у поверхности. В результате получается два слоя: *плотный (гельмгольцевский)* и *диффузный (слой Гуи)*.

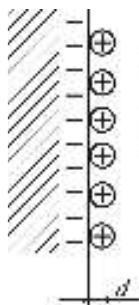


Рис. 4.9. Распределение ионов в ДЭС по Штерну (ДЭС образован за счет поверхностной диссоциации)

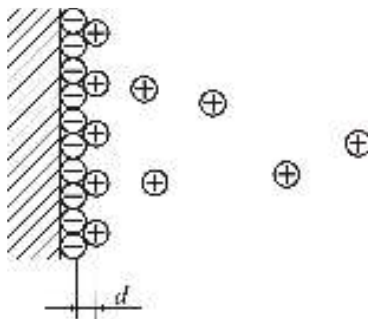


Рис. 4.10. Распределение ионов в ДЭС по Штерну (ДЭС образован за счет адсорбции)

Теория Штерна объединила схему Гельмгольца со схемой Гуи-Чапмена. Кроме того, Штерн учел, что ионы имеют конечные, вполне определенные размеры, и не могут подходить к поверхности ближе, чем радиус иона. В теории Штерна было учтено также специфическое взаимодействие ионов с поверхностью. Теория Штерна является основой современных теорий ДЭС, получивших дальнейшее развитие, особенно в трудах академика А. Н. Фрумкина и его школы.

Распределение зарядов и потенциала по схеме Штерна представлено на рис. 4.9–4.11. Толщину плотного слоя определяют как расстояние от твердой поверхности до плоскости, проходящей через центры противоионов, образующих внешнюю обкладку ДЭС. Такое определение справедливо в случае образования ДЭС за счет поверхностной диссоциации (рис. 4.9). Когда ДЭС образуется за счет адсорбции, толщина плотного слоя определяется как расстояние между плоскостью, проходящей через центры потенциалобразующих ионов, и центрами противоионов плотного слоя (рис. 4.10).

Толщина диффузного слоя изменяется в зависимости от условий, и ее общую величину определить невозможно. Количественно можно определить *характеристическую* или *эффективную* толщину, которую принято обозначать χ^{-1} или λ ($\lambda = 1/\chi$). Ее физический смысл рассматривается в подглаве 4.5.

Величина ϕ_0 называется полным термодинамическим потенциалом поверхности (рис. 4.11). Величина и знак этого потенциала определяется числом и знаком потенциалобразующих ионов. Если потенциалобразующие ионы отрицательные, то и ϕ_0 отрицательный. Чем больше количество зарядов на твердой поверхности, тем

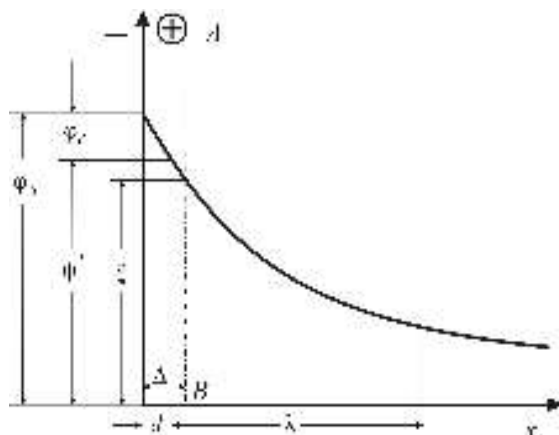


Рис. 4.11. Распределение потенциала в ДЭС по Штерну

больше величина ϕ_0 . Падение ϕ_0 с увеличением расстояния от поверхности показано на рис. 4.11. Потенциал ϕ_0 состоит из двух частей: линейного изменения потенциала в плотной части ϕ_d и экспоненциального – в диффузной части ДЭС. Потенциал на границе плотной и диффузной частей называется пси-прим-потенциалом (ψ') и представляет собой часть полного потенциала на расстоянии d от твердой поверхности. Этот потенциал является строго определенной величиной и встречается во всех уравнениях, описывающих строение ДЭС и кинетику электродных процессов. Для объяснения устойчивости дисперсных систем, а также для описания явлений, происходящих в них при наложении электрического поля, необходимо знать *электрокинетический потенциал* или дзета-потенциал (ξ). Это потенциал границы скольжения AB или границы подвижной и неподвижной частей ДЭС. Граница скольжения AB проходит в диффузной части ДЭС на расстоянии Δ , и ее положение может меняться в зависимости от условий. Однако ее крайним положением в сторону твердой поверхности является граница плотной и диффузной частей ДЭС. Если граница скольжения находится в предельном положении, то есть совпадает с границей плотного и диффузного слоев, то $\psi' = \xi$, а $\Delta = d$. В общем случае граница скольжения проходит несколько дальше, и потенциалы находятся в соотношении $\psi' > \xi$, если $\Delta > d$ (рис. 4.11). Изменение положения границы скольжения связано со скоростью электрокинетических явлений. Чем выше скорость, тем больше величина ξ -потенциала. При этом граница скольжения приближается к границе плотного и диффузного слоя, а с уменьшением скорости эта граница отодвигается от поверхности в сторону диффузного слоя.

4.5. УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА–ПУАССОНА

Рассмотрим математическую модель ДЭС, предложенную Гуи-Чапменом. Согласно этой теории, весь ДЭС является диффузным. В нем ионы располагаются согласно закону распределения Больцмана, а потенциал уменьшается экспоненциально, с ростом расстояния. В случае положительно заряженной поверхности концентрация анионов возрастает по экспоненте по мере приближения к поверхности, а концентрация катионов убывает. В глубине раствора эти концентрации равны и определяются концентрацией раствора C_0 . Распределение Больцмана для катионов и анионов запишется следующим образом:

$$C_+ = C_0 \exp\left(-\frac{zF\phi}{RT}\right); \quad (4.21)$$

$$C_- = C_0 \exp\left(\frac{zF\phi}{RT}\right), \quad (4.22)$$

где C_0 – концентрация ионов в глубине раствора;

$zF\phi$ – электрическая работа.

Объемную плотность заряда ρ для 1,1-валентного электролита можно представить как

$$\rho = zF(C_+ - C_-). \quad (4.23)$$

Подставим уравнения (4.21) и (4.22) в (4.23):

$$\rho = zFC_0 \left(e^{-\frac{zF\phi}{RT}} - e^{\frac{zF\phi}{RT}} \right). \quad (4.24)$$

Выражение в скобках уравнения (4.24) можно представить следующим образом: e^x разложим в ряд и ограничимся первыми двумя членами ряда, тогда $e^x = 1 + x$, а $e^{-x} = 1 - x$.

Для ρ будем иметь:

$$\rho = zFC_0 \left(1 - \frac{zF\phi}{RT} - 1 - \frac{zF\phi}{RT} \right); \quad (4.25)$$

$$\rho = -\frac{2(zF)^2 C_0}{RT} \phi. \quad (4.26)$$

В уравнении (4.26) два неизвестных – ρ и ϕ . Для его решения необходимо иметь второе уравнение, связывающее плотность электрического заряда ρ и потенциал ϕ . Таким уравнением является уравнение Пуассона:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (4.27)$$

где ∇^2 – оператор Лапласа:

$$\nabla^2\varphi = \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}. \quad (4.28)$$

Если φ будет изменяться только в направлении x , то есть перпендикулярно плоскости поверхности, то $\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = 0$, тогда уравнение (4.28) запишется так:

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (4.29)$$

Подставим уравнение (4.26) в уравнение (4.29):

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = \frac{2(zF)^2 C_0}{\varepsilon\varepsilon_0 RT} \varphi. \quad (4.30)$$

Введем обозначение

$$\chi^2 = \frac{2(zF)^2 C_0}{\varepsilon\varepsilon_0 RT}, \quad (4.31)$$

тогда (4.30) запишется как

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = \chi^2\varphi. \quad (4.32)$$

Уравнение (4.32) является дифференциальным уравнением. Для его решения умножим левую и правую части уравнения (4.32) на $2d\varphi$ и проведем интегрирование:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\varphi}{dx^2} 2d\varphi &= \chi^2\varphi 2d\varphi; \\ \int_0^{\frac{d\varphi}{dx}} d\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 &= \chi^2 \int_0^\varphi d\varphi^2; \\ \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 &= \chi^2\varphi^2. \end{aligned} \quad (4.33)$$

После извлечения квадратного корня отбрасываем решение с положительным знаком по физическому смыслу, так как потенциал в диффузном слое должен убывать с увеличением расстояния, то есть, для $\varphi > 0$, $d\varphi/dx < 0$, а для $\varphi < 0$, $d\varphi/dx > 0$.

Тогда
$$\frac{d\varphi}{dx} = -\chi\varphi. \quad (4.34)$$

Проведем второе интегрирование:

$$\int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{d\varphi}{\varphi} = -\int_0^x \chi dx;$$

$$\ln \frac{\varphi}{\varphi_0} = -\chi \cdot x, \quad (4.35)$$

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\chi \cdot x}. \quad (4.36)$$

Уравнение Больцмана–Пуассона (4.36), полученное с использованием закона распределения Больцмана и уравнения Пуассона, показывает характер распределения потенциала в диффузной части ДЭС, если он весь является диффузным. Из уравнения (4.36) следует два вывода:

1) потенциал в диффузном слое уменьшается по экспоненте с увеличением расстояния x ;

2) существует *характеристическая* (эффективная) толщина ДЭС, то есть *то расстояние, на котором наблюдается падение максимального потенциала в e раз* (рис. 4.12):

$$\text{если } x = \frac{1}{\chi}, \quad \text{то } \varphi = \frac{\varphi_0}{e} = \frac{\varphi_0}{2,7} \approx \frac{\varphi_0}{3}.$$

С учетом существования плотной части ДЭС, уравнение Больцмана – Пуассона следует уточнить:

$$\varphi = \psi' e^{-\chi(x-d)}. \quad (4.37)$$

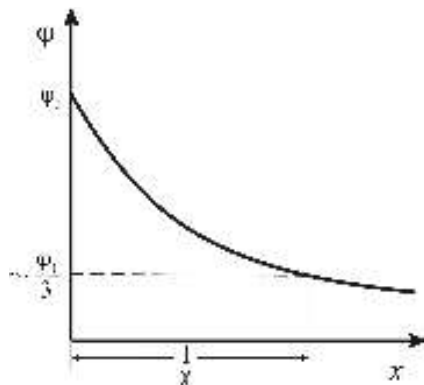


Рис. 4.12. Определение эффективной толщины χ^{-1} ДЭС по Гуи-Чапмену

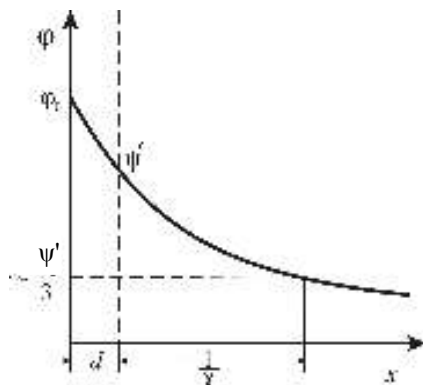


Рис. 4.13. Определение эффективной толщины χ^{-1} ДЭС по Штерну

Следовательно, потенциал падает не от φ_0 , а от ψ' – максимального значения потенциала в диффузной части ДЭС, и $1/\chi$ – это эффективная толщина диффузной части ДЭС, которую часто обозначают λ . Для этой величины, с учетом (4.31), имеем

$$\lambda = \frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 RT}{2(zF)^2 C_0}}. \quad (4.38)$$

Уравнение (4.38) показывает зависимость эффективной толщины ДЭС от параметров системы. Из него следует, что температура системы, концентрация электролита и заряд его ионов, а также диэлектрическая постоянная среды, оказывают влияние на толщину диффузного слоя. Рассматриваемая эффективная толщина ДЭС подобна толщине ионной атмосферы в теории сильных электролитов Дебая–Гюккеля. Поэтому ее в литературе обычно называют "дебавским" радиусом.

4.6. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ξ -ПОТЕНЦИАЛ

Рассмотрим свойства параметра λ . Как следует из уравнения (4.38), он является функцией многих факторов.

Влияние концентрации электролита
(общий случай), заряда и радиуса ионов

С введением в систему электролитов диффузный слой будет

сжиматься (λ линейно уменьшается с ростом \sqrt{C}), распределение потенциала идет на меньшем расстоянии, то есть более круто. Величина потенциала при этом на границе скольжения ξ уменьшается (рис. 4.14). При сжатии диффузного слоя до плотного ($x=d$) ξ падает до 0. Наступает *изоэлектрическое состояние*. С ростом заряда ионов также возрастает способность электролита снижать ξ -потенциал. Диффузный слой будет тоньше и тем ниже ξ -потенциал, чем больше заряд ионов.

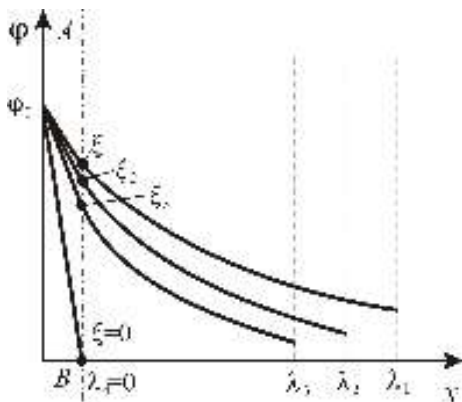


Рис. 4.14. Распределение потенциала в ДЭС при различных величинах эффективной толщины λ

С возрастанием радиусов ионов увеличивается их адсорбционная способность. Следовательно, соотношение между силами диффузии и электростатическими силами сдвигается в сторону электростатических. Это означает, что толщина диффузного слоя уменьшается, а ξ -потенциал падает.

Влияние природы электролита

Рассматривая влияние электролита на ξ -потенциал необходимо различать природу электролита. Электролит может быть *индифферентным*, или чужеродным, то есть не содержащим ионов, образующих твердую фазу, а также *неиндифферентным*, или родственным, способным достраивать кристаллическую решетку твердой фазы. При введении индифферентных электролитов возможны два случая:

1. *Заряд вводимого иона совпадает с зарядом противоиона*, что приводит к сжатию диффузной части ДЭС. Этот случай уже рассматривался как общий.

2. *Заряд вводимого иона больше заряда противоиона*. В этом случае возможна перезарядка ξ -потенциала, так как вследствие сильной адсорбционной способности они могут заместить противоions в адсорбционном (плотном) слое.

Рассмотрим границу раздела $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Твердая поверхность заряжена отрицательно за счет поверхностной диссоциации. Строение образующегося ДЭС показано на рис. 4.15.

Если добавить в систему электролит с многовалентным катионом, например AlCl_3 , то ионы Al^{3+} будут вытеснять ионы H^+ из адсорбционной части ДЭС, и она получит заряд более высокий, чем заряд поверхности. В диффузную часть ДЭС войдут противоions

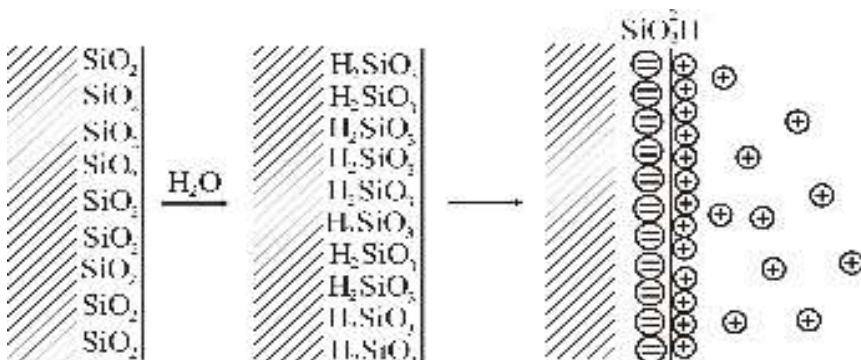


Рис. 4.15. Схема строения ДЭС на границе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

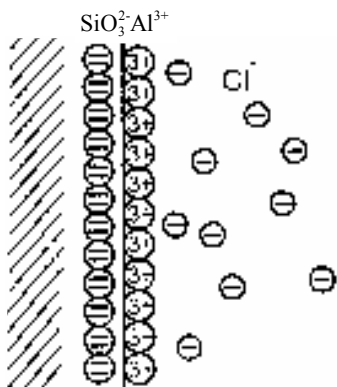


Рис. 4.16. Строение ДЭС при перезарядке индифферентными электролитами

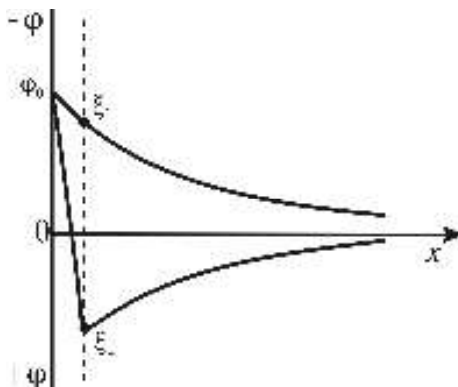


Рис. 4.17. Распределение потенциала в ДЭС при перезарядке индифферентными электролитами

ны Cl^- (из раствора AlCl_3), уравнивая избыток положительных зарядов. Образуется как бы "тройной" электрический слой. Строение ДЭС и падение потенциала в этом случае можно представить рис. 4.16, 4.17.

Таким образом произойдет перезарядка, при которой изменится величина и знак ξ -потенциала, а полный потенциал поверхности ϕ_0 останется неизменным, т. е. индифферентный электролит с многовалентным ионом повлияет только на внешнюю обкладку ДЭС.

При добавлении неиндифферентных электролитов также возможны два случая: дополнительная адсорбция ионов на поверхности, или их полная замена другими родственными ионами.

1. *Знак заряда родственного иона совпадает со знаком потенциалобразующего иона.* При малых количествах этих ионов возможна дополнительная адсорбция их на твердой поверхности. При этом несколько возрастают как полный, так и электрокинетический потенциалы (рис. 4.18, кривая 2). При дальнейшем введении родственных ионов их адсорбция становится невозможной, так как вся твердая поверхность уже занята ионами. Поэтому ξ -потенциал начинает уменьшаться за счет повышения концентрации ионов в растворе, как и в случае индифферентных электролитов (рис. 4.18, кривая 3).

2. *Знак заряда родственного иона противоположен знаку потенциалобразующего иона.* В этом случае также возможна перезарядка

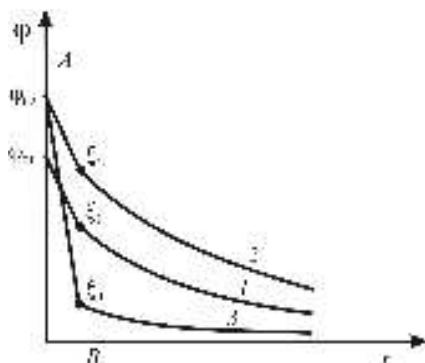


Рис. 4.18. Распределение потенциала в ДЭС по сравнению с исходным состоянием (1) при введении малых (2) и больших (3) количеств родственных ионов

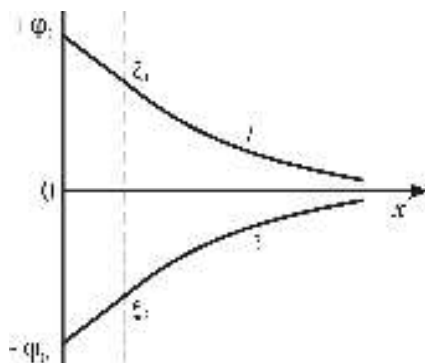


Рис. 4.19. Распределение потенциала в ДЭС до (1) и после (2) перезарядки неиндифферентными электролитами

ка поверхности. Родственные ионы, добавленные в избытке, вытесняют с поверхности потенциалобразующие ионы и адсорбируются на ней. Твердая поверхность приобретает противоположный заряд. Рассмотрим границу раздела $\text{AgI}_{\text{т.ф}}/\text{AgNO}_{3\text{р-р}}$ при добавлении раствора KI , содержащего ионы I^- , родственные твердой фазе. Ионы Ag^+ вытесняются ионами I^- , и поверхность перезарядается. Распределение потенциала и строение ДЭС представлено на рис. 4.19, 4.20.

Этот случай перезарядки отличается от рассмотренного выше при введении многовалентных чужеродных ионов тем, что здесь меняется величина и знак как электрокинетического, так и полного потенциала.

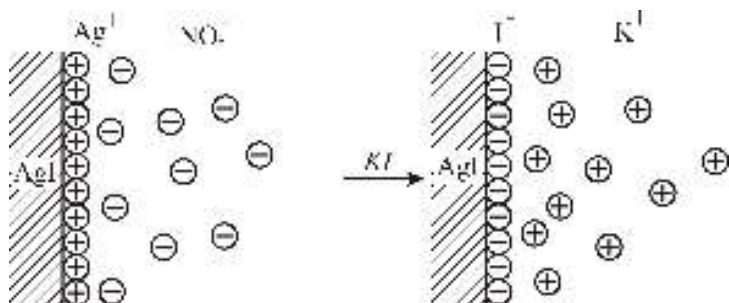


Рис. 4.20. Строение ДЭС при перезарядке неиндифферентными электролитами

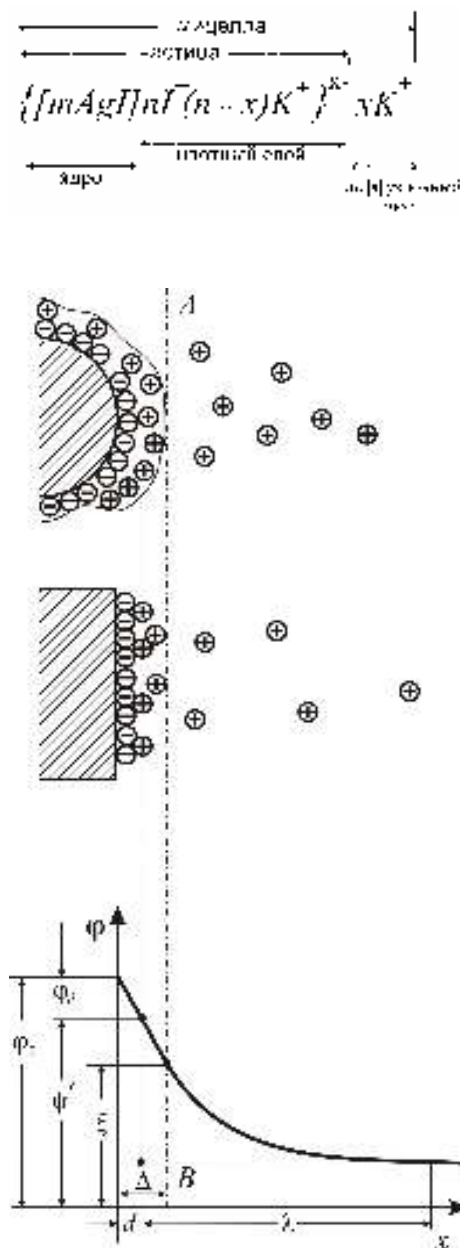


Рис. 4.21. Схема строения мицеллы и распределения потенциала в ДЭС

4.7. СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛЫ

Двойной электрический слой в дисперсных системах образуется на поверхности дисперсной фазы (ядре), состоящем из m атомов или молекул. Ядро и ДЭС составляют электронейтральную *мицеллу* (см. работу № 1). Согласно современным представлениям, ДЭС состоит из двух частей – плотной и диффузной. Плотная часть ДЭС включает в себя потенциалопределяющие ионы, которые определяют *заряд* поверхности, их количество обозначается n . Общее количество противоионов также равно n (вся система электронейтральна). Противоионы распределяются в двух частях ДЭС. Часть противоионов, перешедших в диффузный слой, обозначают через x , а оставшаяся часть в плотном слое равна $(n-x)$. Ядро и плотный слой образуют *частицу*.

Рассмотрим строение ДЭС на поверхности AgI, находящегося в растворе KI. На поверхности ядра будут адсорбироваться родственные ионы I⁻ в соответствии с правилом Фаянса (см. подглаву 4.1), а противоионами будут ионы K⁺. Можно составить формулу мицеллы с учетом разграничения ее на ядро, адсорбционный (плот-

ный) и диффузный слои. Заряд частицы определяется теми ионами, которые адсорбированы на поверхности ядра (в нашем случае он составит величину $-x$).

Приведем схему данной мицеллы и распределение потенциала в системе координат (рис. 4.21). В двойном электрическом слое возникает потенциал, который уменьшается по мере удаления от поверхности. Потенциал на границе поверхности и раствора является полным потенциалом φ_0 . Его знак и величина зависят от знака и количества потенциалопределяющих ионов (в нашем случае – ионов Γ). Он, как и ДЭС, состоит из двух частей – линейного падения в плотной части и экспоненциального – в диффузной части. Толщина плотной части двойного электрического слоя d – это расстояние от поверхности или от центров потенциалобразующих ионов и до центров противоионов плотного слоя (ионов K^+). Потенциал на границе плотной и диффузной частей ДЭС, обозначается ψ' , а потенциал плотной части – φ_d .

Электрокинетические явления в дисперсных системах определяются величиной электрокинетического потенциала ξ , возникающего на границе разрыва или скольжения AB , которая находится на расстоянии Δ от поверхности. Ее положение может изменяться под влиянием различных факторов. В общем случае $\Delta \geq d$, а $\xi \leq \psi'$.

На рис. 4.21 показана *эффективная* толщина диффузной части ДЭС λ , которая представляет собой расстояние, где потенциал ψ' уменьшается в e раз, согласно уравнению Больцмана–Пуассона (4.37). Величина λ определяется при математическом описании ДЭС выражением (4.38).

4.8. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

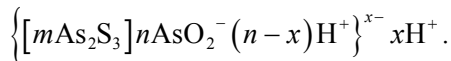
Электрокинетические явления – это явления перемещения фаз дисперсной системы в электрическом поле. К ним также относятся явления возникновения электрического поля при движении частей дисперсной системы под действием внешней силы. Электрокинетическими они называются потому, что у них обнаруживается связь между электрическим полем и полем скоростей (кинетическим). Электрокинетические явления делятся на *прямые* и *обратные*. К прямым относятся: *электрофорез* и *электроосмос*, а к обратным – *потенциал седиментации* и *потенциал течения*. В настоящее время с уверенностью можно считать, что эти явления обусловлены диффузным строением ДЭС.

4.8.1. Прямые электрокинетические явления

Электрофорез – это явление перемещения частиц дисперсной фазы в электрическом поле. При наложении достаточно большой разности потенциалов, мицелла как бы разрывается и происходит движение твердой фазы с прочно связанными ионами плотного слоя (частицы) к одному электроду, а ионов диффузного слоя – к другому. Этот разрыв происходит по плоскости скольжения AB , на некотором расстоянии Δ от твердой поверхности, энергетический уровень которой определяется величиной *электрокинетического потенциала*.

Схематически процесс электрофореза можно изобразить следующим образом (рис. 4.22).

Явление электрофореза качественно аналогично явлению электролиза. Это также двусторонний процесс. В отличие от электролиза, при электрофорезе на электродах выделяются неэквивалентные количества веществ. При электрофорезе на одном электроде выделяются молекулы, а на другом – частицы, состоящие из большого числа молекул. Так, при электрофорезе золя сернистого мышьяка на аноде выделяется $0,56 \text{ г As}_2\text{S}_3$, на катоде – 10^{-5} г H_2 :



Такое количество водорода обнаружить простыми аналитическими методами трудно. Это обстоятельство приводило ранее к представлению об односторонности процесса электрофореза.

Явление электрофореза можно наблюдать в U-образной трубке, в которую наливают окрашенный золь, а поверх него – очень слабый раствор электролита. Наблюдают за перемещением в электрическом поле границы золя. Он движется по направлению к электроду, заряженному противоположно частицам (рис. 4.23). Электрофорез может быть осуществлен только в высокодисперсных системах. В грубодисперсных системах крупные частицы будут не

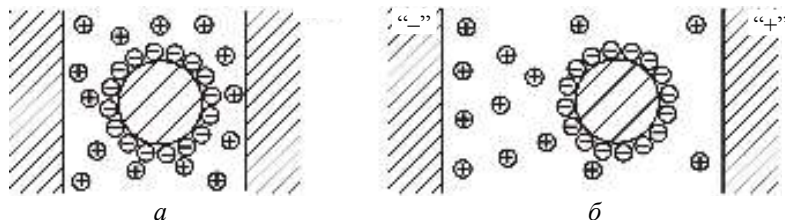


Рис. 4.22. Схема электрофореза:
а – исходное состояние; б – при наложении тока

столько передвигаться к электроду, сколько оседать. Поэтому в таких системах можно заставить двигаться жидкость, оставляя частицы неподвижными, и наблюдать явление *электроосмоса*.

Электроосмос — это явление переноса дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (пористой диафрагмы) в электрическом поле. Оно может быть осуществлено, например, на порошке, если приготовить его в виде диафрагмы, по обе стороны

которой будет находиться раствор электролита. Свободное пространство между частицами порошка представляет собой сложные переходы — капилляры. ДЭС в этом случае образуется на внутренней поверхности капилляров в результате избирательной адсорбции ионов электролита или из-за диссоциации молекул вещества, из которого состоят стенки капилляра. В электрическом поле легко связанные ионы диффузного слоя перемещаются к противоположно заряженному электроду. Эти ионы за счет сил трения увлекают за собой поток жидкости, т. е. диафрагма действует как насос, перекачивая жидкость из одной части сосуда в другую (при подведении разности потенциала). Плотный слой, относительно прочно связанный с поверхностью, не перемещается в электрическом поле. Представим на рис. 4.24 строение ДЭС в одном из капилляров диафрагмы.

Диффузный слой вместе с потоком жидкости устремляется к катоду. Скольжение идет по плоскостям AB и $A'B'$. Схематическое изображение электроосмоса представлено на рис. 4.25.

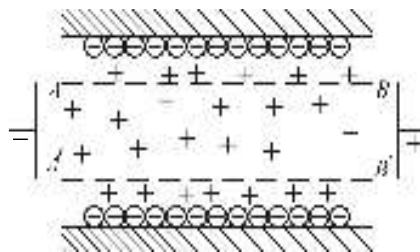


Рис. 4.24. Строение ДЭС в капилляре

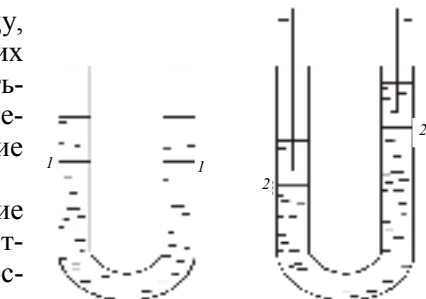


Рис. 4.23. Схема метода подвижной границы:
1-1 — исходное состояние; 2-2 — при наложении тока

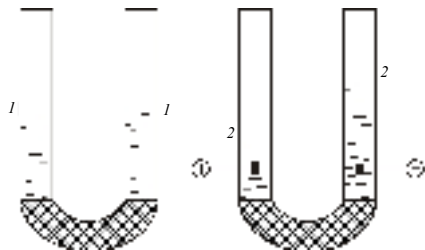


Рис. 4.25. Схема электроосмоса:
1-1 — уровень золя в исходном состоянии;
2-2 — при наложении тока

4.8.2. Обратные электрокинетические явления

Потенциал седиментации или *потенциал осаждения* – это явление, обратное электрофорезу, и заключается оно в возникновении разности потенциалов при осаждении частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести.

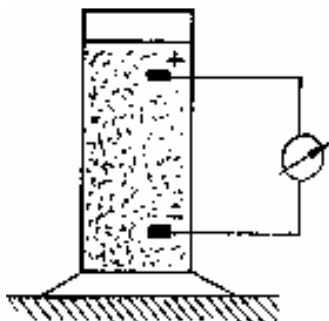


Рис. 4.26. Схема возникновения потенциала седиментации

Его можно наблюдать в цилиндре с раствором суспензии. При осаждении частиц суспензии под действием силы тяжести ионы диффузного слоя, слабо связанные с твердой фазой, отстают от заряженных частиц за счет сил трения. Поэтому в верхней части цилиндра создается избыток противоионов диффузного слоя, в нижней части – частиц с плотным слоем, заряженных противоположно. В результате возникает разность потенциалов, и гальванометр, подключенный к электродам, находящимся в верхней и нижней частях цилиндра, покажет возникновение тока. При осаждении частиц, например, суспензии глины верхний электрод зарядится положительно, а нижний – отрицательно (рис. 4.26), так как противоионы в этой системе заряжены положительно, а частицы – отрицательно:

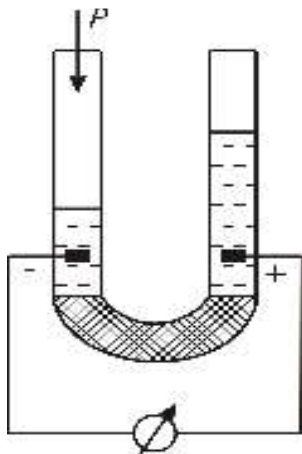
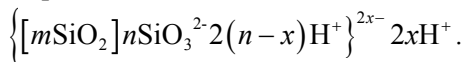


Рис. 4.27. Схема возникновения потенциала течения

Потенциал течения – явление, обратное электроосмосу, состоящее в возникновении разности потенциалов при продавливании через пористую диафрагму жидкости под действием внешней силы. Наблюдать его можно в U-образной трубке с электродами, помещенными впереди и позади пористой диафрагмы. Если пропускать под давлением жидкость через диафрагму, то ионы диффузного слоя за счет сил трения перемещаются вместе с потоком жидкости. Ионы плотного слоя остаются у твердой поверхности. Возникает разность потенциалов, которая

фиксируется гальванометром, подключенным к электродам. Если изготовить диафрагму из порошка оксида алюминия, полученного при осаждении суспензии, имеющей следующее строение мицеллы:

$$\left\{ \left[m\text{Al}(\text{OH})_3 \right] n\text{OH}^- (n-x)\text{H}^+ \right\}^{x-} x\text{H}^+,$$

то левый электрод зарядится отрицательно, а правый положительно, при условии продавливания жидкости из левого колена в правое (рис. 4.27).

4.9. УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ξ -ПОТЕНЦИАЛА

Для количественного описания электрокинетических явлений необходимо найти связь между ξ -потенциалом, характеризующим энергетический уровень границы скольжения, и скоростями электрофореза и электроосмоса.

Представим на рис. 4.28 падение потенциала ϕ_0 и распределение скорости движения v_0 в зависимости от расстояния от твердой поверхности.

При электрофорезе скорость движения слоев жидкости будет максимальна на границе скольжения AB на расстоянии Δ и минимальна – в объеме раствора.

Рассмотрим бесконечно тонкий слой жидкости в диффузном слое толщиной dx , движущийся под действием внешнего поля с напряженностью H и направленный параллельно границе скольжения (рис. 4.28). На объемный заряд, находящийся в диффузном слое, действуют две силы: электрическая сила f_i и сила трения f_t . При равномерном движении ионов эти силы должны быть равны:

$$f_i = f_t. \quad (4.39)$$

Электрическая сила f_i , действующая на 1 см^2 слоя толщи-

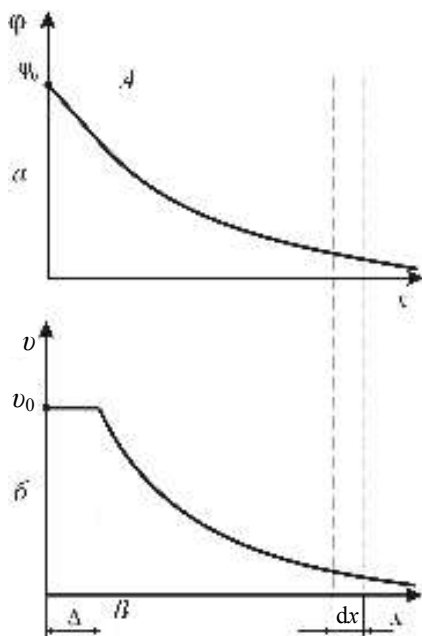


Рис. 4.28. Распределение потенциала (а) и скорости движения жидкости (б) при электрофорезе

ной dx , равна произведению градиента внешнего поля на заряд элемента объема

$$f_i = H\rho dx, \quad (4.40)$$

где ρ – объемная плотность заряда;

H – напряженность электрического поля.

По уравнению Пуассона объемная плотность заряда определяется изменением потенциала в ДЭС:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (4.41)$$

$$\text{отсюда} \quad \rho = -\varepsilon\varepsilon_0 \frac{d^2\varphi}{dx^2}, \quad (4.42)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды;

ε_0 – электрическая константа.

Подставим (4.42) в (4.40), получим

$$f_i = -\varepsilon\varepsilon_0 H \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx. \quad (4.43)$$

Сила вязкого сопротивления среды по уравнению Ньютона равна произведению вязкости на приращение градиента скорости:

$$f_i = \eta \left[\left(\frac{dv}{dx} \right)_{x=x_k} - \left(\frac{dv}{dx} \right)_{x=x_{k-1}} \right] = -\eta \left(\frac{d^2v}{dx^2} \right) dx \quad (4.44)$$

Подставляя (4.43) и (4.44) в (4.39), получаем дифференциальное уравнение

$$\varepsilon\varepsilon_0 H \frac{d^2\varphi}{dx^2} - \eta \frac{d^2v}{dx^2} = 0. \quad (4.45)$$

В результате интегрирования при граничных условиях

$$\left\{ \begin{array}{l} x = \Delta; \varphi = \xi; v = v_0; \\ x = \infty; \varphi = 0; v = 0, dv/dx = 0; \\ \frac{d\varphi}{dx} = 0 \text{ и постоянных } \varepsilon, H, \eta, \text{ получаем} \end{array} \right.$$

$$\text{отсюда} \quad \varepsilon\varepsilon_0 H \xi = \eta v_0, \quad (4.46)$$

$$\xi = \frac{\eta \cdot v_0}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}. \quad (4.47)$$

Уравнение для ξ -потенциала (4.47), выведено по скорости электрофореза, где η – вязкость; v_0 – линейная скорость движения золя, максимальная на границе скольжения; H – напряженность электрического поля; ε – диэлектрическая постоянная среды.

При электроосмосе максимальная скорость движения жидкости v_0 будет в объеме раствора, а минимальная – на границе скольжения. Распределение скорости при электроосмосе представлено на рис. 4.29.

Вывод уравнения для ξ -потенциала в целом будет аналогичен выводу в случае электрофореза, только при интегрировании уравнения (4.45) меняются пределы ($x = \Delta$; $v = 0$; $x = \infty$; $v = v_0$), а в уравнении (4.44) знак

"–" на "+", так как скорость движения слоев возрастает с расстоянием x . Конечное уравнение получается полностью аналогичным уравнению (4.47). При изучении явления электроосмоса пользуются объемной скоростью. Перейдем в уравнении (4.47) от линейной к объемной скорости: $v_0^V = v_0 S$, где v_0^V – объемная скорость, S – площадь капилляров диафрагмы.

Напряженность поля H можно выразить как

$$H = \frac{E}{L} = \frac{I \cdot R}{L} = \frac{I \cdot \rho \cdot L}{S \cdot L} = \frac{I}{S \cdot \chi},$$

где L – длина жидкого проводника;

ρ – удельное сопротивление;

χ – удельная электропроводность;

I – сила тока;

E – приложенное напряжение.

Тогда для ξ -потенциала будем иметь

$$\xi = \frac{\dots}{v \cdot v_{0H}} \cdot \frac{r_{0H}^2 \cdot \chi}{L}, \quad (4.48)$$

Уравнение для ξ -потенциала (4.48) выведено по скорости электроосмоса, где: v_0^V – объемная скорость движения при электроосмосе.

Используя уравнения (4.47) и (4.48), по скорости электрофореза или по скорости электроосмоса можно определить величину электрокинетического потенциала. При точных расчетах в уравнение (4.47) вводят коэффициент K , учитывающий электрофоретическое и релаксационное торможение. Для большинства систем $K \approx 2/3$.

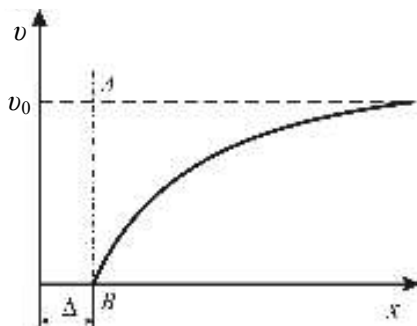


Рис. 4.29. Распределение скорости движения жидкости при электроосмосе

С учетом K , уравнение для точного расчета дзета-потенциала имеет вид

$$\xi = \frac{\eta \cdot v_c}{\varepsilon \cdot \varepsilon_c \cdot F} \cdot \frac{2}{3}. \quad (4.49)$$

При определении ξ -потенциала по скорости электроосмоса, в случае малых капилляров, необходимо учитывать так называемую *поверхностную проводимость*. Причиной появления поверхностной проводимости является то, что в двойном электрическом слое концентрация ионов, а, следовательно, и электропроводность больше, чем в глубине раствора вдали от поверхности. Если радиус капилляров велик, по сравнению с толщиной ДЭС, то электропроводность раствора не зависит от радиусов капилляров. Если же капилляры тонкие, то вводится поправка α , учитывающая, наряду с объемной электрической проводимостью χ_V , поверхностную проводимость χ_S :

$$\xi = \frac{\eta \cdot v_c \cdot \chi}{\varepsilon \cdot \varepsilon_c \cdot F} \cdot \alpha, \quad (4.50)$$

где

$$\alpha = \frac{\chi_V + \chi_S}{\chi_V}.$$

Если поверхностной проводимостью можно пренебречь, то коэффициент α приближается к 1, а уравнение (4.50) переходит в уравнение (4.48).

Электрокинетический потенциал можно определить и для обратных электрокинетических явлений. Зная потенциал течения E_T и приложенное давление P , расчет ξ -потенциала проводится по формуле

$$\xi = \frac{\eta \cdot \chi \cdot E_T}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot P}, \quad (4.51)$$

где η – вязкость дисперсионной среды;

χ – удельная электропроводность дисперсионной среды;

E_T – потенциал течения;

P – давление.

При потенциале седиментации роль P играет сила тяжести F , которая для шаровой поверхности равна

$$F = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g \cdot v \cdot l, \quad (4.52)$$

где r – радиус частиц; ρ – плотность дисперсной фазы; ρ_0 – плотность дисперсионной среды; v – число частиц; l – расстояние между электродами.

4.10. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

Электрокинетические явления имеют большее теоретическое и практическое значение. Теоретическое значение состоит в том, что их изучение способствует дальнейшему развитию теорий строения ДЭС. *Электрофорез* и *электроосмос* широко применяют на практике для очистки, разделения и обезвоживания медицинских препаратов, пищевых продуктов, химических реактивов. Широко распространен электрофоретический метод нанесения тонких слоев неметаллических покрытий в радиоэлектронике. В производстве резины латекс подвергают электрофорезу для выделения частиц каучука, электрофорезом получают изоляционные пленки из латексов, изготавливают прорезиненные ткани и т. д.

Электроосмос широко применяют для обезвоживания грунта при возведении гидротехнических сооружений (дамб, плотин). Для этого в намывтый грунт вводят электроды, что приводит к переносу воды электроосмотическим потоком к катодам. Воду потом удаляют откачиванием. Этот же принцип используют при сушке торфа, дерева, добыче нефти, сушке стен и фундаментов сырых зданий.

Потенциалы осаждения являются причиной грозовых разрядов в атмосфере. *Потенциалы течения* – это основа многих биологических процессов. Например, течение крови через капилляры кровеносной системы дает биопотенциал. Потенциалы течения возникают при транспортировке жидкого топлива, в частности, при заполнении больших танкеров, цистерн. При протекании нефти в смеси с водой образуется огромный заряд, приводящий к взрывам. Способы защиты направлены на увеличение электропроводности топлива путем введения ПАВ.

4.11. Лабораторная работа № 6

"ЭЛЕКТРОФОРЕЗ"

Цель работы	Ознакомиться с электрическими свойствами дисперсных систем, измерить скорость движения частиц при электрофорезе; рассчитать электрокинетический потенциал.
-------------	--

4.11.1. Содержание работы

1. Приготовить золь для изучения явления электрофореза.
2. Получить четкую границу золь – боковая жидкость в приборе Кена.
3. Определить скорость электрофореза и рассчитать электрокинетический потенциал.

4. Определить знак заряда частиц золя и записать формулу мицеллы.

5. Изучить влияние концентрации противоионов на электрокинетический потенциал.

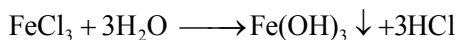
6. Изучить влияние заряда противоионов на электрокинетический потенциал.

4.11.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов

Для определения величины электрокинетического потенциала пользуются методом подвижной границы, который заключается в следующем. Золь помещают в U-образную трубку, наливают боковую жидкость и следят за скоростью перемещения границы раздела золь – боковая жидкость. В одном колене граница раздела поднимается, а в другом – опускается. Зная расстояние S , которое прошла граница раздела за время τ , находят линейную скорость движения частиц. Боковая жидкость не должна содержать коагулирующих ионов. Электропроводность должна быть равной или немного больше электропроводности золя, чтобы градиент потенциала был одинаковым в боковой жидкости и в золе.

В работе используют золь гидроксида железа (боковая жидкость 0,03 н HCl) или латекс (боковая жидкость 0,2 н NH_4Cl).

Золь гидроксида железа готовят, применяя конденсационный метод получения (реакцию гидролиза хлорного железа).



При повышении температуры равновесие реакции сдвигается в сторону образования гидроксида железа. В условиях большого разведения и при кипячении осадок не выпадает, а образуется красно-коричневый золь, который почти не дает светящегося конуса, что указывает не его высокую дисперсность.

Для получения золя в кипящую дистиллированную воду (300 мл) добавляют по каплям 25 мл 2 н раствора хлорного железа. Получающийся золь интенсивной красно-коричневой окраски кипятят еще в течение 1–2 минут, затем охлаждают струей проточной воды и используют в работе.

Для изучения влияния концентрации и заряда противоионов на электрокинетический потенциал исследуют несколько золей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или латекс, к которым добавлено различное количество электролитов (по заданию).

Описание лабораторной установки

Прибор Кёна для электрофореза (рис. 4.30) представляет собой U-образную трубку, которая соединяется при помощи агар-агаровых сифонов со стаканчиками, наполненными 1н раствором CuSO_4 . В эти стаканчики опускаются медные электроды, к которым подводится от выпрямителя постоянный ток напряжением 100–200 В. На одном конце каждого сифона находится резиновое кольцо. Этим концом нужно всегда опускать сифон в раствор CuSO_4 во избежание загрязнения боковой жидкости сульфатом меди. Хранить агар-агаровые сифончики нужно в 0,1 н растворе KCl в закрытом сосуде.

При выполнении работы необходимо строго соблюдать последовательность проведения работы.

Прибор (рис. 4.30) тщательно и многократно промыть дистиллированной водой. При промывке следить, чтобы не выпал кран. Далее нужно заполнить просвет крана 1. Для этого нужно налить боковую жидкость в левую часть прибора 2 при открытом кране (30–40 мл). После того, как просвет заполнится, закрыть кран и закрыть пробками оба колена 3, 4 в правой части прибора, вылить жидкость из левой части 2, тщательно промыв ее дистиллированной водой. Укрепить прибор в штативе и заполнить золью левую часть прибора 2, затем вынуть агар-агаровые сифоны из раствора, в котором они хранятся, ополоснуть их дистиллированной водой, обтереть снаружи фильтровальной бумагой и опустить каждый сифон одним концом в колено правой части прибора, а другим, с резиновым кольцом – в заранее укрепленные штативные стаканчики 5, 6 с раствором CuSO_4 . Осторожно и медленно открыть кран 1. Золь начнет входить в правую часть прибора, вытесняя боковую жид-

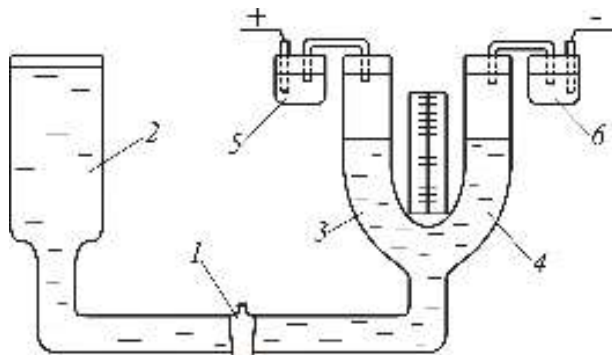


Рис. 4.30. Прибор Кёна для измерения скорости электрофореза

кость, которая будет подниматься вверх. По мере того, как уровень золя в левой части будет понижаться, необходимо приливать порции золя при закрытом кране 1. Заполнение следует закончить, когда концы агар-агаровых сифонов будут погружены в боковую жидкость, уровень которой станет немного выше (на 0,5–1,0 см) уровня раствора CuSO_4 . Кран закрыть. При правильной работе граница золя – боковая жидкость получается очень четкой. Отметить начальный уровень золя в левом и правом коленях по шкале линейки. Включить источник тока и наблюдать за передвижением границ золя в течение 15–20 мин. По истечении времени электрофореза выключить секундомер и отметить конечный уровень золя в обоих коленях. Вычислить перемещение золя в правом l_1 и левом l_2 коленях и определить путь, пройденный частицами золя S . Он является средним арифметическим величин перемещения границы золя в каждом колене: $S = (l_1 + l_2) / 2$.

Во время опыта необходимо следить за постоянством напряжения по вольтметру, включенному параллельно с электродами. После окончания опыта, прежде чем выключить ток, записать его напряжение и определить полярности электродов. Сделать вывод о знаке заряда частиц золя.

С помощью гибкой проволоки измерить длину жидкого проводника, которым является расстояние L между концами агар-агаровых сифонов. Все результаты записать в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Время электрофореза, с	Начальный уровень золя		Конечный уровень золя		Перемещение		Напряжение E , В	Расстояние между концами сифонов L , см
	Левое колено	Правое колено	Левое колено	Правое колено	Левое колено l_1 , мм	Правое колено l_2 , мм		

Обработка результатов

По результатам эксперимента вычисляют электрокинетический потенциал по уравнению (4.47):

$$\xi = \frac{\eta \cdot E_E}{\epsilon \cdot d \cdot H}$$

где η – вязкость дисперсионной среды, для воды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м²;
 ϵ – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды (для воды $\epsilon = 81$);
 ϵ_0 – электрическая константа, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

v_0 – линейная скорость движения частиц золя за время электрофореза τ ; $v_0 = S / \tau$; м/с;

H – напряженность электрического поля: $H = E / L$, В/м.

Содержание отчета

Отчет составляют с выводами, обобщающими экспериментальные данные. В отчете кратко описывают методику измерения скорости электрофореза, дают схему прибора, записывают формулу мицеллы. Приводят расчеты электрокинетического потенциала де-лают вывод о влиянии концентрации и заряда противоионов на электрокинетический потенциал.

4.12. Лабораторная работа № 7

"ЭЛЕКТРООСМОС"

Цель работы	Ознакомиться с электрическими свойствами дисперсных систем, измерить скорость движения жидкости при электроосмосе, рассчитать электрокинетический потенциал.
-------------	--

4.12.1. Содержание работы

1. Приготовить суспензию для получения пористой диафрагмы.
2. Собрать прибор Перрена.
3. Определить объемную скорость электроосмоса.
4. Определить электропроводность дисперсионной среды.
5. Рассчитать электрокинетический потенциал, записать формулы мицеллы для суспензии и привести схему строения капилляров диафрагмы.

4.12.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов

При электроосмосе частицы остаются неподвижными, а перемещается дисперсионная среда. Измеряемой величиной будет объемная скорость движения жидкой фазы v_0^V .

Описание лабораторной установки

Изучение электроосмоса проводится с помощью прибора Перрена, представляющего собой Н-образную трубку (рис. 4.31), снабженную в одном колене капилляром с делениями 1 и краном 2. В средней части трубки 3, собирающейся на шлифе, помещается диафрагма из испытуемого материала. В электрическом поле происходит перемещение жидкости через диафрагму, которое наблюдается при помощи капилляра.

Для успешного проведения эксперимента важно получить хорошую диафрагму, представляющую собой слой порошка, через который проходит жидкость. Для этого нужно приготовить суспензию исследуемого порошкообразного вещества (Al_2O_3 , CaCO_3 , SiO_2). Навеску порошка в количестве 20 г перемешать с 200–300 мл дистиллированной воды и выдержать 15–20 мин до наступления адсорбционного равновесия. Затем верхний слой дисперсионной среды слить, смесь уплотнить отсасыванием под водоструйным насосом. Полученной пастой набить среднюю часть трубки. Жидкость отфильтровать, часть ее использовать для измерения электропроводности, часть – для заполнения прибора. Заполнение ячейки проводить таким образом, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха. После заполнения ячейку закрепить в штативе. Концы агар-агаровых сифонов погрузить в стаканчики с 1 н раствором CuSO_4 . В стаканчики опустить медные электроды, соединенные через миллиамперметр и переключатели с источником постоянного тока "В" (выпрямителем). После установления равновесия (через 10 мин) начинать измерения.

Включить выпрямитель, установив силу тока 10–20 мА. Величина силы тока должна во время опыта остаться постоянной. Отметить время по секундомеру и уровень жидкости в горизонтально расположенном капилляре. Дисперсионная среда начинает двигаться к тому или другому полюсу, что можно заметить по движению мениска жидкости в капилляре. Найти смещение жидкости за время, равное 1–2 минутам. Измерив движение жидкости в одну сторону по капилляру, изменить полярности электродов с помощью переключателя 4. После этого провести измерение при движении жидкости

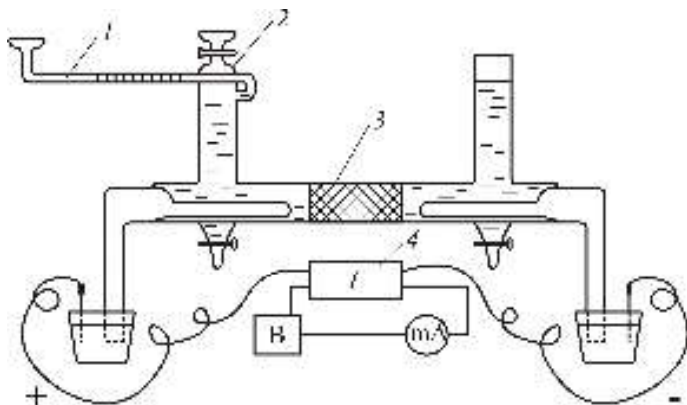


Рис. 4.31. Прибор Перрена для измерения скорости электроосмоса

в обратную сторону. Изменение направления тока, проходящего через ячейку, нужно для определения истинного электроосмотического эффекта, так как движение жидкости в капилляре может происходить, помимо электроосмоса, за счет других сил (смачивание, тепловое расширение, гидростатическое давление и т. д.). Все эти силы обычно помогают движению жидкости в одном направлении. Поэтому истинным смещением уровня жидкости в капилляре является среднее из смещений, наблюдаемых при прямом и обратном направлениях тока. Измерения необходимо проводить до получения воспроизводимых результатов, которые записывают в табл. 4.2. В таблице K – калибровочный коэффициент, показывающий количество жидкости (м^3), соответствующее 1 мм капилляра. Для данного капилляра $K = 10^{-9}$. Зная к какому полюсу двигалась жидкость, определить заряд противоионов диффузного слоя, найти строение ДЭС в капиллярах диафрагмы и записать формулу мицеллы суспензии.

Таблица 4.2

Время протекания жидкости, τ , с	Смещение жидкости в капилляре S , мм	Объем протекшей жидкости V ($V=K \cdot S$), м^3	Сила тока I , А	Удельная электропроводность раствора χ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$

Обработка результатов

Рассчитывают электрический потенциал по уравнению (4.48)

$$\zeta = \frac{\dots}{\epsilon \cdot v_0} \cdot \frac{r_0^2 \cdot \chi}{I},$$

где I – сила тока, А;

v_0 – объемная скорость движения жидкости при электроосмосе:

$$v_0 = V/\tau, \text{ м}^3/\text{с};$$

χ – удельная электропроводность среды, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;

η – вязкость дисперсионной среды,

(для водных суспензий $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$);

ϵ – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды,

(для водных суспензий $\epsilon = 81$);

ϵ_0 – электрическая константа, равная $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф}/\text{м}$.

Для нахождения удельной электропроводности дисперсионной среды необходимо измерить сопротивление 0,01 н раствора R_{KCl} и

сопротивление отфильтрованной дисперсионной среды R_x . Пользуясь формулой

$$\chi_x = \chi_{\text{КСI}} \cdot \frac{R_{\text{КСI}}}{R_x}, \quad (4.53)$$

определить удельную электропроводность дисперсионной среды χ_x . Значения χ для КСИ при различных температурах приводятся в прил., табл. В.2.

Содержание отчета

Отчет составляют с выводами, обобщающими экспериментальные данные. В отчете кратко описывают методику измерения скорости электроосмоса и рассчитывают электрокинетический потенциал. Дают схему прибора, определяют знак противоионов, записывают формулу мицеллы исходной суспензии и приводят схему строения капилляров диафрагмы.

4.12.3. Вопросы и задачи к лабораторным работам № 6 и 7

Перечень контрольных вопросов

1. Возникновение ДЭС на границе раздела фаз.
2. Адсорбционная способность ионов.
3. Уравнение Липпмана.
4. Уравнение Больцмана-Пуассона.
5. Теории строения ДЭС. Плотная и диффузная часть ДЭС.
6. Полный и электрокинетический потенциал.
7. Эффективная толщина диффузного слоя.
8. Влияние концентрации электролита на ξ -потенциал (общий случай).
9. Влияние заряда и радиуса ионов электролита на ξ -потенциал.
10. Влияние индифферентных электролитов на ξ -потенциал.
11. Влияние неиндифферентных электролитов на ξ -потенциал.
12. Строение мицеллы.
13. Прямые электрокинетические явления.
14. Обратные электрокинетические явления.
15. Уравнения для ξ -потенциала при электрофорезе и электроосмосе.
16. ξ -потенциал в обратных электрокинетических явлениях.
17. Практическое значение электрокинетических явлений.

Задачи

1. Найдите величину ξ -потенциала на границе кварцевое стекло – водный раствор хлористого калия. Процесс электроосмоса характеризуется следующими данными: сила тока $I = 4,5 \cdot 10^{-4}$ А; вре-

мя переноса $0,01 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ раствора $\tau = 50,4 \text{ с}$; удельная электропроводность среды $\chi = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$; диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$; электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} / \text{м}$.

2. При какой силе тока в процессе электроосмотического движения водного раствора хлористого калия через мембрану полистирола его объемная скорость будет равна $v_0^V = 5,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3 / \text{с}$? Удельная электропроводность среды $\chi = 9 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$; диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$; электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} / \text{м}$. Величина ξ -потенциала равна $10 \cdot 10^{-3} \text{ В}$.

3. Найдите объемную скорость электроосмоса, наблюдаемого в системе водный раствор хлористого калия – мембрана из полистирола, окрашенной жировым коричневым красителем, ξ -потенциал равен $6 \cdot 10^{-3} \text{ В}$; сила тока $I = 7 \cdot 10^{-3} \text{ А}$; удельная электропроводность $\chi = 9 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$; диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$; электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} / \text{м}$.

4. Вычислите величину потенциала течения E_T на границе кварцевая диафрагма – водный раствор хлористого натрия, используя следующие экспериментальные данные: давление, при котором жидкость продавливается через диафрагму $P = 200 \text{ Н} / \text{м}^2$; электрокинетический потенциал равен $0,12 \text{ В}$; диэлектрическая проницаемость среды 81 ; электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} / \text{м}$; вязкость среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$; удельная электропроводность $\chi = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

5. Пузырек водорода перемещается к аноду со скоростью $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ м} / \text{с}$ при градиенте внешнего поля $100 \text{ В} / \text{м}$. Определить электрокинетический потенциал на границе водород – вода, если диэлектрическая проницаемость воды $\varepsilon = 81$; температура опыта 30°С . Вязкость воды при этой температуре $\eta = 8 \cdot 10^{-4} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$; электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} / \text{м}$.

6. Определите при каком падении напряжения измерялся ξ -потенциал золя, если он оказался равным $0,073 \text{ В}$. Частицы перемещались со скоростью $14,32 \cdot 10^{-6} \text{ м} / \text{с}$. Вязкость среды $\eta = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$, ее диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81,1$, электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} / \text{м}$, длина жидкого проводника $L = 0,35 \text{ м}$.

7. Вычислите величину потенциала течения E_T , если через пленку коллодия продавливается водный раствор хлористого калия при давлении в системе $20 \cdot 10^3 \text{ Н} / \text{м}^2$. Удельная электропроводность среды $\chi = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$; электрокинетический потенциал $\xi = 6 \cdot 10^{-3} \text{ В}$; диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$; электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} / \text{м}$.

8. Найдите величину электрокинетического потенциала ξ на границе керамический фильтр – водный раствор хлористого калия, если при продавливании раствора при давлении $13,3 \cdot 10^3$ Н/м², потенциал течения $\xi = 2 \cdot 10^{-3}$ В. Удельная электропроводность среды $\chi = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м²; диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

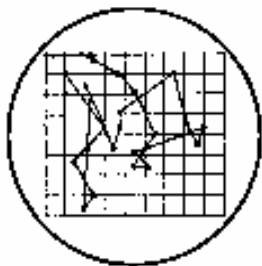
9. Найдите величину электрокинетического потенциала ξ на границе мембрана из углекислого бария – 96 %-ный раствор этилового спирта. Потенциал течения $E_T = 0,7$ В; приложенное давление $P = 7,9 \cdot 10^3$ Н/м²; удельная электропроводность среды $\chi = 1,1 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м⁻¹; вязкость $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м²; диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$; электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

10. Рассчитайте толщину диффузной части ДЭС на поверхности частиц дисперсной фазы при температуре 300 К в водном растворе, 1 л которого содержит 0,05 г NaCl (индифферентный электролит). Диэлектрическая проницаемость раствора 76,5. Во сколько раз изменится λ , если раствор разбавить чистой водой в 4 раза.

11. Найдите величину ξ -потенциала для латекса полистирола, если при электрофорезе смещение S цветной границы за 60 мин составляет $2,5 \cdot 10^{-2}$ м; напряжение $E = 115$ В; расстояние между электродами $L = 0,55$ м; диэлектрическая проницаемость воды $\epsilon = 81$; вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м²; электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

12. Вычислите величину ξ -потенциала на границе кварцевое стекло – водный раствор KCl. Процесс электроосмоса характеризуется следующими данными: сила тока $I = 4 \cdot 10^{-4}$ А; время переноса $1 \cdot 10^{-8}$ м³ раствора $\tau = 12,4$ с; удельная электропроводность среды $\chi = 1,8 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹; вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м²; диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$; электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

13. Под каким давлением должен продавливаться раствор KCl через керамическую мембрану, чтобы потенциал течения E_T был равен $4 \cdot 10^{-3}$ В? Электрокинетический потенциал равен $3 \cdot 10^{-3}$ В, удельная электропроводность $\chi = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².



Высокодисперсные системы или ультрамикрогетерогенные, наряду с *поверхностными* свойствами, обладают и *молекулярно-кинетическими* свойствами, связанными с тепловым движением частиц. К ним относятся: *осмотические явления, диффузия, броуновское движение, седиментационное равновесие*. Эти свойства не являются специфическими для дисперсных систем. Они характерны для всех систем, содержащих достаточно малые частицы, способные принимать участие в тепловом движении. Особенностью является то, что высокодисперсные системы (наносистемы) могут обладать двумя видами свойств одновременно: *поверхностными свойствами и молекулярно-кинетическими*. В истинных растворах отсутствуют поверхностные явления, но они обладают молекулярно-кинетическими свойствами, причем в значительно большей степени, чем дисперсные системы. В системах с достаточно большими частицами тепловое движение отсутствует, поэтому там исчезают молекулярно-кинетические свойства, а остаются лишь поверхностные. Итак, при рассмотрении молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем мы будем иметь в виду только высокодисперсные системы, частицы которых настолько малы, что способны принимать участие в тепловом движении.

5.1. ОСМОТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Явление осмоса и его закономерности, характерные для истинных растворов, рассматривались в курсе физической химии. Напомним, что процесс преимущественного перехода молекул рас-

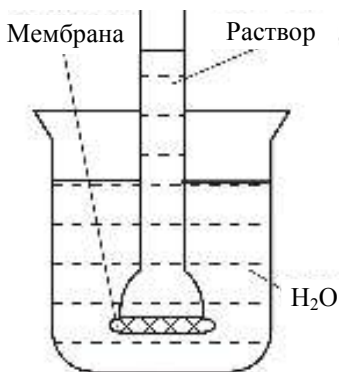


Рис. 5.1. Схема осмоса

творителя в раствор через полупроницаемую мембрану называется явлением *осмоса*, а то давление, которое нужно приложить к системе, чтобы вернуть его в первоначальное состояние, называется *осмотическим давлением*.

Данное явление наблюдается при разделении двух растворов различных концентраций или раствора и чистого растворителя. Поток растворителя направляется от раствора меньшей концентрации к раствору большей концентрации (или от растворителя к раствору) (рис. 5.1).

Величина осмотического давления π , как известно из теории растворов, для разбавленных растворов неэлектролитов определяется уравнением Вант-Гоффа:

$$\pi = C \cdot R \cdot T, \quad (5.1)$$

где π – осмотическое давление;

C – молярная концентрация.

В дисперсных системах вместо концентрации, выраженной, например, в моль/л, вводят *частичную* концентрацию v , выраженную числом частиц в 1 л. Действительно, молярную концентрацию (число молей в 1 л) можно записать как $C = v/N_A$, то есть число молекул в 1 литре, деленное на число Авогадро N_A , тогда

$$\pi = \frac{v}{N_A} R \cdot T. \quad (5.2)$$

С учетом того, что $R/N_A = K_B$ – константа Больцмана:

$$\pi = v \cdot K_B \cdot T. \quad (5.3)$$

Таким образом, осмотическое давление пропорционально числу отдельных единиц, принимающих участие в тепловом движении, то есть числу молекул в единице объема для истинных растворов или числу частиц в одной единице объема для дисперсных систем. Поскольку размеры частиц на несколько порядков больше размеров молекул, то при равных весовых концентрациях число частиц в единице объема для дисперсной системы (коллоидного раствора) в десятки и сотни тысяч раз меньше, чем в истинном растворе и, естественно, ниже связанное с частичной концентрацией осмотическое давление.

Можно считать, что осмотическое давление обратно пропорционально кубу линейных размеров частиц, или

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}. \quad (5.4)$$

Рассмотрим несколько примеров:

1. В 0,1-молярном истинном растворе с частичной концентрацией $v = 6 \cdot 10^{19}$ осмотическое давление π_1 составляет несколько атмосфер. В коллоидном (высокодисперсном) растворе той же молярной концентрации частичная концентрация $v = 10^{15}$ частиц, а осмотическое давление π_2 составляет всего доли мм. рт. ст.

2. В 1 %-ном растворе сахара ($M = 342$), представляющем из себя истинный раствор, осмотическое давление $\pi_1 = 743$ мм водяного столба, а в 1 %-ном растворе желатина ($M = 2000$), образующем коллоидную систему, осмотическое давление $\pi_2 = 10$ мм водяного столба.

В высокодисперсных системах ниже не только осмотическое давление, но и все явления, связанные с количеством частиц в единице объема. Так, повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$, понижение температуры замерзания $\Delta T_{\text{зам}}$ оказываются в них очень малыми.

5.2. ДИФФУЗИЯ

Самопроизвольное выравнивание концентраций под влиянием теплового движения молекул или частиц называется *диффузией*. Процесс диффузии всегда необратим, он выражается в переносе вещества из мест с большей концентрацией к месту с меньшей концентрацией и идет до их полного выравнивания. Явление диффузии заканчивается равномерным распределением молекул или частиц по всему объему системы. Движущей силой диффузии является *градиент концентраций*, то есть изменение концентрации на единицу расстояния. Скорость диффузии тем меньше, чем больше размеры диффундирующих частиц. Следовательно, частицы в дисперсных системах, размеры которых на несколько порядков превосходят размеры обычных молекул, диффундируют значительно медленнее молекул и ионов. Рассмотрим количественные закономерности диффузии. Скорость диффузии подчиняется уравнению, выражающему первый закон Фика:

|| диффузионный поток j_D (количество вещества, проходящего через площадку в 1 см^2 за 1 с) пропорционален градиенту концентраций:

$$j_D = \frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt} = -D \cdot \frac{dc}{dx}, \quad (5.5)$$

где dm – изменение количества вещества, моль;

dt – изменение времени, с;

S – площадь поперечного сечения, через которую диффундирует вещество;

$-\frac{dc}{dx}$ – градиент концентраций, знак минус выражает уменьшение концентрации с расстоянием;

D – коэффициент диффузии.

В уравнении (5.5) коэффициент диффузии D является коэффициентом пропорциональности, физический смысл которого легко выяснить, перенеся в правую часть уравнения все члены, кроме dm :

$$dm = -D \cdot S \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt, \quad (5.6)$$

$$m = -D \cdot S \cdot \tau \cdot \frac{dc}{dx}. \quad (5.7)$$

Если принять площадь S , время τ и градиент концентрации $-\frac{dc}{dx}$ равными единице, тогда коэффициент диффузии D – это удельная скорость диффузии, характеризующая способность данного вещества к диффузии.

Посмотрим, как связана величина D с другими физическими характеристиками системы. Это соотношение вывел Эйнштейн в 1906 г. Для вывода уравнения Эйнштейна вырежем мысленно в растворе трубочку раствором площадью 1 см^2 и примем, что направление диффузии идет слева направо и совпадает с проекцией движения частицы (рис. 5.2).

Пусть концентрация в первом объеме C_1 , а осмотическое давление π_1 , а во втором – C_2 и π_2 , причем $C_1 > C_2$, тогда $\pi_1 < \pi_2$. На каждую частицу при движении действует сила трения f_t , которая определяется формулой Стокса:

$$f_t = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v, \quad (5.8)$$

где η – вязкость; r – радиус частиц; v – скорость движения частиц.

Движущей силой диффузии является разность осмотических давлений.

На 1 частицу будет действовать сила f :

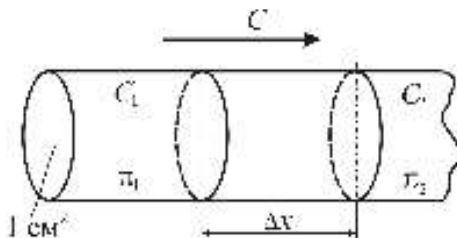


Рис. 5.2. Иллюстрация к выводу уравнения Эйнштейна

$$f = -\frac{\Delta\pi}{\Delta x S} \cdot \frac{S}{C \cdot N_A} = \frac{1}{C \cdot N_A} \cdot \frac{d\pi}{dx},$$

если $x \rightarrow 0$, то заменяя $d\pi = R \cdot T \cdot dC$ ($\pi = C \cdot R \cdot T$), имеем

$$f = -\frac{RT}{C \cdot N_A} \cdot \frac{dC}{dx}. \quad (5.9)$$

Если частица движется равномерно, то $f = f_t$. Приравняем правые части уравнений (5.8) и (5.9):

$$6\pi\eta r v = -\frac{RT}{C \cdot N_A} \cdot \frac{dC}{dx}. \quad (5.10)$$

Выразим из (5.10) произведение Cv :

$$Cv = -\frac{RT}{N_A 6\pi\eta r} \cdot \frac{dC}{dx}. \quad (5.11)$$

По закону Фика

$$m = -D \cdot 1\text{см}^2 \cdot 1\text{с} \cdot \frac{dC}{dx}. \quad (5.12)$$

В уравнении (5.11) $C \cdot v = m$ (если $S = 1\text{см}^2$ и $\tau = 1\text{с}$.)

Приравняем правые части уравнений (5.11) и (5.12):

$$D \frac{dC}{dx} = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r} \cdot \frac{dC}{dx}, \quad (5.13)$$

тогда

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r}. \quad (5.14)$$

где R – газовая постоянная;

T – температура;

N_A – число Авогадро;

η – вязкость растворителя или дисперсионной среды;

r – радиус диффундирующих частиц.

Уравнение (5.14) называется уравнением Эйнштейна и устанавливает зависимость коэффициента диффузии от T , вязкости, размера частиц. С ростом T растет D . В то же время коэффициент диффузии снижается с увеличением размера частиц. Это означает, что коэффициенты диффузии D для частиц в дисперсных системах всегда значительно меньше, чем в истинных растворах для молекул или ионов.

Уравнение Эйнштейна позволяет вычислять молекулярную массу ВМС или частицы дисперсной фазы μ . Если известны D , η , T , то находят из (5.14) радиус частиц:

$$r = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta D}, \quad (5.15)$$

или

$$r = \frac{K_b T}{6\pi\eta D}. \quad (5.16)$$

Считая, что молекула ВМС или частица имеет шарообразную форму, находят ее молекулярную массу (M) или частичный вес μ :

$$M(\mu) = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_A. \quad (5.17)$$

5.3. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

Под *броуновским движением*, как известно, понимается беспорядочное движение мелких частиц, взвешенных в жидкости или газе. Причиной броуновского движения является тепловое движение молекул в жидкости или газе. В дисперсных системах в броуновском движении участвуют частицы дисперсной фазы под действием тепловых ударов молекул дисперсионной среды.

Вследствие хаотичности молекулярно-теплового движения путь частицы, находящейся в броуновском движении, очень сложен. Например, чтобы частице попасть из т. A в т. B , она совершает путь по сложной траектории за определенное время τ (рис. 5.3) Выбрав произвольно ось x , мы можем спроектировать на эту ось Δx_1 , Δx_2 и т. д.

Для характеристики броуновского движения Эйнштейном и Смолуховским было выведено понятие среднего квадратичного сдвига (броуновской площадки):

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{(\Delta x_1)^2 + (\Delta x_2)^2 + (\Delta x_3)^2}{n}}. \quad (5.18)$$

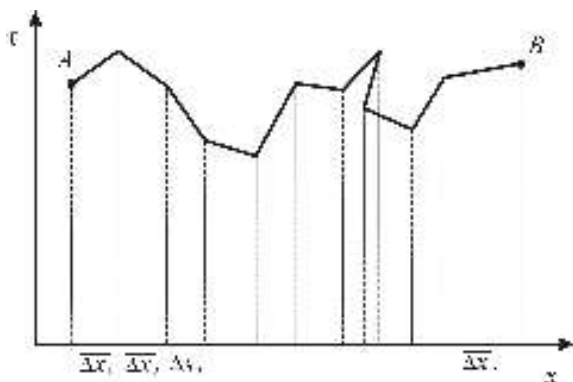


Рис. 5.3. Схема броуновского движения одной частицы

Найдем связь $\overline{\Delta x}$ с коэффициентом диффузии D . Для этого мысленно вырежем в растворе трубочку площадью 1 см^2 и примем, что направление диффузии совпадает со средним квадратичным сдвигом $\overline{\Delta x}$. Диффузия идет слева направо (рис. 5.4). Примем, что расстояние между центрами слоев с концентрацией C_1 и C_2 равно среднему квадратичному сдвигу $\overline{\Delta x}$. За время, необходимое для прохождения пути $\overline{\Delta x}$, половина всех частиц в слое с концентрацией C_1 перейдет направо:

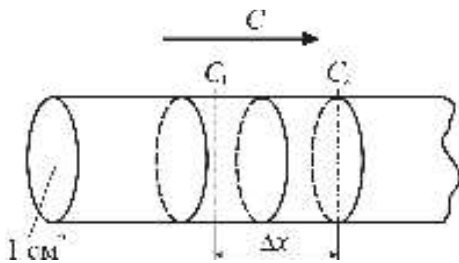


Рис. 5.4. Иллюстрация к выводу уравнения Эйнштейна-Смолуховского

$$m_1 = \frac{1}{2} \overline{\Delta x} \cdot 1 \text{ см}^2 \cdot C_1. \quad (5.19)$$

В то же время из слоя с концентрацией C_2 справа налево переместится тоже половина частиц:

$$m_2 = \frac{1}{2} \overline{\Delta x} \cdot 1 \text{ см}^2 \cdot C_2, \quad (5.20)$$

тогда количество вещества (всего), проходящего слева направо

$$m = m_1 - m_2 = \frac{1}{2} \overline{\Delta x} (C_1 - C_2). \quad (5.21)$$

В то же время

$$-\frac{dC}{dx} = \frac{C_1 - C_2}{\overline{\Delta x}} \quad \text{или} \quad C_1 - C_2 = -\overline{\Delta x} \frac{dC}{dx}. \quad (5.22)$$

Подставим (5.22) в (5.21):

$$m = -\frac{1}{2} \overline{\Delta x} \cdot \overline{\Delta x} \cdot \frac{dC}{dx}. \quad (5.23)$$

Из закона Фика имеем

$$m = -DS\tau \frac{dC}{dx}. \quad (5.24)$$

Если $S=1 \text{ см}^2$,

$$m = -D\tau \frac{dC}{dx}. \quad (5.25)$$

Приравняем правые части уравнений (5.23) и (5.25):

$$\frac{1}{2} \overline{\Delta x}^2 \frac{dC}{dx} = D\tau \frac{dC}{dx}.$$

Тогда, для $\overline{\Delta x^2}$ будем иметь

$$\overline{\Delta x^2} = 2D\tau. \quad (5.26)$$

Эта формула теоретически была найдена Эйнштейном, и независимо – Смолуховским. Она связывает диффузию и броуновское движение или, более конкретно, выражает связь между средним квадратичным смещением частицы за время τ , броуновской площадкой и коэффициентом диффузии. Позднее она получила экспериментальное подтверждение в опытах Сведберга. Он нашел с помощью ультрамикроскопа броуновскую площадку, а затем теоретически рассчитал ее. Экспериментальные и теоретические данные совпали в пределах ошибок опыта.

Пользуясь уравнением (5.26), по экспериментально определенным броуновским площадкам $\overline{\Delta x^2}$, находят коэффициенты диффузии. Для истинных растворов коэффициенты диффузии $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, а для высокодисперсных систем $D \approx 10^{-7} - 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

Подставим теперь в уравнение (5.26) значение D из уравнения (5.14) и найдем связь броуновской площадки $\overline{\Delta x^2}$ с физическими характеристиками системы :

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{2RT\tau}{N_A 6\pi\eta r}. \quad (5.27)$$

С учетом того, что $R/N_A = K_B$, имеем

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{1}{3} \tau \frac{K_B T}{\pi\eta r}. \quad (5.28)$$

Уравнение (5.28) называют уравнением Эйнштейна–Смолуховского. Из (5.28) следует, что броуновская площадка пропорциональна абсолютной T , времени наблюдения и обратно пропорциональна вязкости и размеру частиц.

5.4. СЕДИМЕНТАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

Седиментацией называется осаждение частиц под действием силы тяжести. Частицы в дисперсных системах, в общем случае, находятся под действием сил тяжести и сил диффузии. Оценить *седиментационную*, или *кинетическую* устойчивость дисперсной системы можно, сравнивая поток диффузии j_D и противодействующий ему поток седиментации j_S (рис. 5.5). Седиментационную устойчивость называют кинетической потому, что устойчивость против осаждения зависит от кинетической энергии движения частиц.

Потоком седиментации называют количество вещества, которое под действием силы тяжести проходит через площадку в 1 см^2 в направлении, перпендикулярном ей.

От соотношения потоков диффузии и седиментации зависит устойчивость дисперсной системы (рис. 5.5).

Если $j_s/j_D \ll 1$, то с осаждением не считаются. Система является седиментационно или кинетически устойчивой. Такими являются системы молекулярного уровня.

Если $j_s/j_D \gg 1$, то диффузия не изменяет свободного осаждения частиц. Седиментационно неустойчивыми являются грубодисперсные системы.

В стационарных условиях потоки диффузии и седиментации уравниваются:

$$j_s = j_D. \quad (5.29)$$

В высокодисперсных (коллоидных) системах частицы в равной мере подвержены диффузии и седиментации. В них устанавливается состояние *седиментационно-диффузионного равновесия* и наблюдается определенное распределение частиц по высоте. Для нахождения закона распределения частиц v по высоте h запишем выражения для j_D и j_s . Для j_D , с учетом уравнения Эйнштейна, будем иметь

$$j_D = -D \frac{dC}{dx} = -\frac{K_B \cdot T}{6\pi\eta r} \cdot \frac{dC}{dx}. \quad (5.30)$$

Условием равномерного движения частицы является равенство силы тяжести и силы трения. С учетом уравнения Стокса для j_s , будем иметь

$$j_s = v \cdot v = \frac{mg}{6\pi\eta r} v, \quad (5.31)$$

где v – скорость седиментации,

v – число частиц в единице объема ($C=v$).

Подставляя (5.30) и (5.31) в (5.29) и решая его, получим гипсометрическую формулу Лапласа, которая выражает закон распределения частиц по высоте h :

$$-\int_0^h \frac{mg}{K_B T} dx = \int_{v_0}^v \frac{dv}{v}; \quad -\frac{mgh}{K_B T} = \ln \frac{v}{v_0};$$

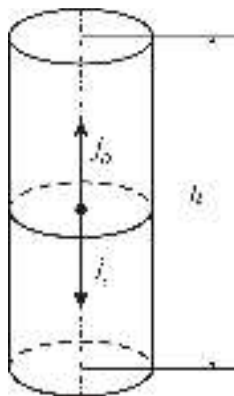


Рис. 5.5. Соотношение между потоком диффузии j_D и потоком седиментации j_s в системе

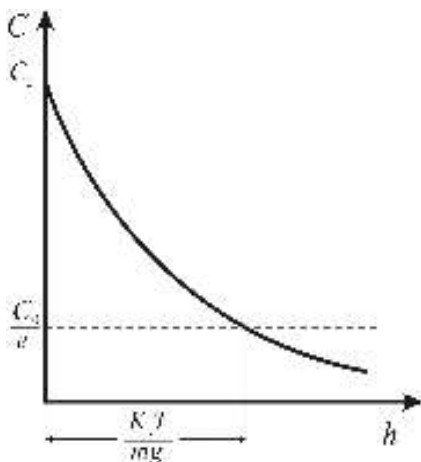


Рис. 5.6. Распределение частиц по высоте в монодисперсной системе

$$v = v_0 e^{-\frac{mgh}{K_B T}}, \quad (5.32)$$

где K_B – константа Больцмана; v – концентрация на высоте h ; v_0 – концентрация частиц на высоте $h=0$; m – масса частицы $\left[m = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) \right]$.

Уравнение (5.32) выражает гипсометрический закон Лапласа–Перрена (от латинского "hypsos" – высота). По этому закону распределяется давление в атмосфере Земли. Поэтому часто его называют *барометрическим законом*. Отношение $K_B T / mg$ определяет высоту, на которой концентрация уменьшается в e раз

(рис. 5.6). Уравнение (5.32) можно переписать следующим образом:

$$h = \frac{K_B T \ln \frac{v_0}{v}}{mg}. \quad (5.33)$$

Используя (5.33), можно найти для любой дисперсной системы высоту h , на которой исходная концентрация частиц уменьшилась в соответствующее число раз.

Уравнение Лапласа строго выполняется только для монодисперсных систем, а для полидисперсных наблюдаются отклонения. По седиментационно-диффузионному равновесию возможно определение размеров частиц. Этот метод пригоден только для высокодисперсных систем, причем часто он используется с применением центрифугирования. Для грубодисперсных систем анализ проводится другим методом – по измерению скорости седиментации.

5.5. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Седиментационный метод анализа является частным случаем дисперсионного анализа, который заключается в том, что в исследуемой системе определяется скорость осаждения (седиментации) частиц под действием силы тяжести или в центробежном поле. По найденным кривым осаждения рассчитывают размеры частиц дисперсной фазы и строят кривые распределения частиц по размерам. В зависимости от различия в плотностях дисперсной фазы и дис-

персионной среды, движения частиц будет направлено вниз или вверх. В суспензиях обычно плотность дисперсной фазы выше, поэтому частицы осаждаются на дно сосуда, а в эмульсиях, напротив, довольно распространен случай, когда больше плотность дисперсионной среды и частицы дисперсной фазы всплывают наверх. Наблюдается *обратная* седиментация. Примером последнего случая может служить образование сливок в молоке при отстаивании. Чаще всего седиментационный анализ проводят в гравитационном поле для систем с относительно низкой степенью дисперсности. Для высокодисперсных систем седиментационный анализ проводят в центробежном поле.

В основе седиментационного анализа лежит закон Стокса (5.8), согласно которому определяется сила вязкого сопротивления среды f , противодействующая осаждению частиц. Для частицы шарообразной формы с радиусом r :

$$f = B \cdot v = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v, \quad (5.34)$$

где η – вязкость дисперсионной среды;
 v – скорость движения частицы;

$B = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r$ – коэффициент сопротивления движению частицы.

Осаждение частицы шарообразной формы с радиусом r в гравитационном поле происходит под действием силы тяжести P :

$$P = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g, \quad (5.35)$$

где r – радиус сферической частицы;
 ρ – плотность дисперсной фазы;
 ρ_0 – плотность дисперсионной среды;
 g – ускорение силы тяжести.

Вначале под действием постоянной силы P частица движется равноускоренно, так как сила P больше силы f . По мере увеличения скорости растет сила вязкого сопротивления среды f . К некоторому моменту времени эти силы сравниваются, и с этого момента частица будет двигаться с постоянной скоростью v . Приравнявая (5.34) и (5.35):

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v, \quad (5.36)$$

можно установить зависимость между скоростью осаждения частицы и ее радиусом:

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot v}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}} = k \cdot \sqrt{v} \quad (5.37)$$

где k – константа седиментации, постоянная для данных условий:

$$k = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}}. \quad (5.38)$$

Седиментационный анализ дисперсных систем основан на уравнении (5.37), которое позволяет определить размеры частиц дисперсной фазы по скорости их осаждения под действием силы тяжести. Уравнение (5.37) применимо для определенных размеров частиц с радиусами $r = 10^{-7} - 10^{-4}$ м, так как для осаждения частиц такого размера применим закон Стокса. В дисперсных системах с более крупными частицами начинается турбулизация жидкости из-за ускоренного движения частиц, и уравнение Стокса становится неприменимым.

Необходимо также отметить, что уравнение (5.37) справедливо при условии сферической формы частиц и их независимого движения друг от друга. Поэтому для седиментационного анализа применяются сильно разбавленные системы, в которых можно пренебречь изменением скорости движения частиц в результате их столкновения. В большинстве реальных систем частицы имеют неправильную форму. В этом случае по уравнению (5.37) рассчитывается так называемый *эквивалентный радиус*, то есть радиус частиц сферической формы, оседающих с такой же скоростью.

В седиментационном анализе экспериментально получают кривые осаждения, представляющие собой зависимость веса осевшего вещества P от времени осаждения τ . Осаждение частиц монодисперсной системы будет происходить с одинаковой скоростью v , и осадок будет накапливаться пропорционально времени осаждения τ .

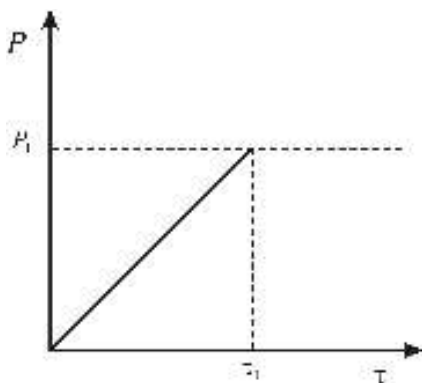


Рис. 5.7. Кинетика осаждения монодисперсной системы

График кинетики накопления осадка $P=f(\tau)$ представляет собой прямую линию с одним изломом, соответствующим времени полного осаждения всех частиц τ_1 , (рис. 5.7). Угол наклона прямой характеризует скорость накопления осадка $\Delta P / \Delta \tau = \text{const}$. Скорость седиментации при осаждении частицы с некоторой высоты за время τ можно выразить как $v = H / \tau$, тогда радиус частиц определится по формуле

$$r = k \cdot \sqrt{H} = k \cdot \sqrt{\tau_1} \quad (5.39)$$

где H – высота столба суспензии,

τ_1 – время полного осаждения частиц,

k – константа седиментации.

Осаждение частиц дисперсной системы (имеющей две фракции частиц – мелкие и крупные) можно представить как одновременное оседание двух монодисперсных систем (рис. 5.8).

Если кинетика осаждения более крупных частиц выражается прямой OB , а более мелких – прямой OC , то график кинетики осаждения бидисперсной системы получается суммированием ординат этих прямых и представляет собой ломаную линию $OB'C'$ с двумя изломами B' и C' , а абсциссы этих точек τ_1 и τ_2 соответствуют временам полного осаждения крупных и мелких частиц, по которым находят их радиусы r_1 и r_2 , пользуясь формулой (5.39).

Угол наклона OB' отвечает совместному выпадению обеих фракций и равен сумме углов наклона для каждой фракции. Продолжив прямую $B'C'$ до пересечения с осью ординат, получим точку D . Из рис. 5.8 видно, что $OD = B'E = C'C = P_1$, $DD_1 = CF = P_2$. Аналогичный график можно построить и для трехдисперсной системы (рис. 5.9). Он будет иметь три излома, соответствующих отрезкам времени τ_1 , τ_2 , τ_3 окончания оседания частиц с радиусами r_1 , r_2 , r_3 .

В случае полидисперсной системы, в которой имеются частицы различных размеров, кривая осаждения будет иметь очень большое число изломов и в пределе будет выглядеть плавной кривой, близ-

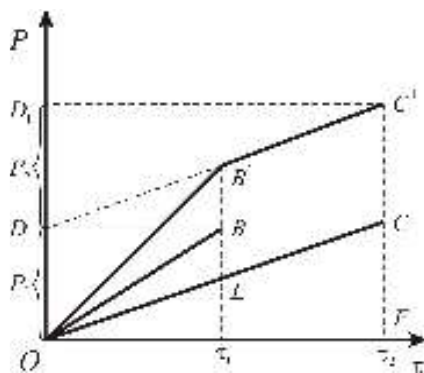


Рис. 5.8. Кинетика осаждения бидисперсной системы

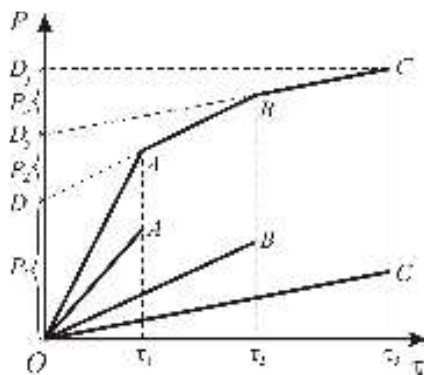


Рис. 5.9. Кинетика осаждения трехдисперсной системы

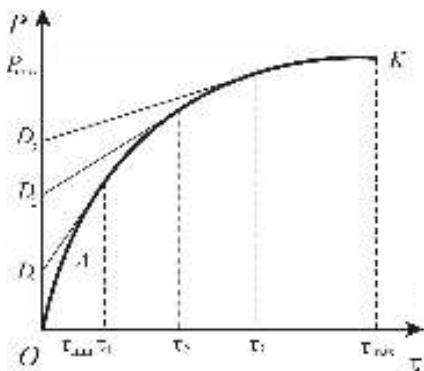


Рис. 5.10. Кинетика осаждения полидисперсной системы

кой к параболе (рис. 5.10). Ее обычно графически обрабатывают по *методу касательных*. В начале этой кривой имеется прямолинейный участок, так как в начальный период времени оседают частицы всех размеров (но с различными скоростями) до тех пор, пока не осядут все самые крупные частицы (точка A).

С момента τ_{\min} , скорость накопления осадка уменьшается, и прямая переходит в кривую.

По времени τ_{\min} рассчитывают

радиус самых крупных частиц r_{\max} с помощью уравнения (5.39).

Время τ_{\min} определяется по графику путем проведения касательной к седиментационной кривой, проходящей через начало координат. Касательная должна совпасть с начальным прямолинейным ее участком. Из точки отрыва касательной кривой (точка A) опускается перпендикуляр на ось абсцисс и находится время τ_{\min} .

При большом отрезке времени осаждения кривая осаждения полидисперсной суспензии также переходит в прямую. Точка перехода τ_{\max} соответствует окончанию процесса осаждения всех частиц суспензии. Проводя касательную к седиментационной кривой, параллельную оси абсцисс, из точки K опускают перпендикуляр и находят на оси абсцисс время τ_{\max} , по которому рассчитывают r_{\min} — радиус самых мелких частиц. Ордината этой касательной P_{\max} соответствует весу всех выпавших частиц (100 %).

К любому произвольному моменту времени τ_1 полностью выпадают частицы с $r \geq r_1$. Вес этих частиц можно определить как отрезок, отсекаемый на оси ординат касательной к кривой осаждения в точке $\tau = \tau_1$ (OD_1) (рис. 5.10). Тангенс угла наклона касательной характеризует скорость осаждения частиц с $r \geq r_1$. Отношение OD_1 / P_{\max} соответствует относительному (по массе) содержанию в суспензии частиц, размеры которых ограничены радиусами r_1 и r_{\max} . Аналогично отношение OD_2 / P_{\max} показывает относительное содержание в суспензии частиц с радиусами от r_2 до r_{\max} , а отношение OD_3 / P_{\max} — относительное содержание частиц с радиусом от r_3 до r_{\max} и т. д. Весь расчет основан на независимости вклада фракций в общую массу осадка.

Если суммарное количество порошка в системе P_{\max} принять за 100 %, то величины

$$Q_1 = OD_1 / P_{\max} \cdot 100 \%;$$

$$Q_2 = OD_2 / P_{\max} \cdot 100 \%;$$

$$Q_3 = OD_3 / P_{\max} \cdot 100 \%$$

и так далее будут процентным содержанием фракций с радиусами соответственно $r \geq r_1$, $r \geq r_2$, $r \geq r_3$ и т. д. Они отвечают массовым долям фракций и ими характеризуют гранулометрический состав дисперсной системы.

Результаты седиментационного анализа представляют в виде функций, отражающих распределение частиц по размерам в системе. Обычно строят интегральную и дифференциальную кривые распределения. *Интегральная кривая* – это зависимость от радиуса суммарного количества частиц в % с размерами от r до r_{\max} или от r до r_{\min} . Общий вид таких кривых I представлен на рис. 5.11.

Ордината каждой точки кривой I дает процентное содержание частиц с данными и большими радиусами, чем соответствующий ей на оси абсцисс. Интегральную кривую распределения можно построить и таким образом, чтобы ее ординаты соответствовали процентному содержанию частиц с данными радиусами и меньшими (кривая II). Важным свойством интегральной кривой распределения является возможность быстрого определения в данной суспензии любой фракции частиц. Если нужно, например, найти количество частиц, имеющих размеры в пределах от r_1 до r_2 , то на интегральной кривой отмечают две точки 1 и 2 с абсциссами r_1 и r_2 . Разность их ординат $(Q_1 - Q_2) = \Delta Q$ прямо дает процентное содержание этой фракции (рис. 5.11).

Более наглядное представление о распределении частиц в системе по размерам дает дифференциальная кривая распределения. *Дифференциальная кривая* — это зависимость функции распределения $\Delta Q / \Delta r$ от радиуса частиц. Функция показывает в % массу частиц, радиус которых лежит вблизи данного значения радиуса $r_{\text{ср}}$. Так, если содержание частиц в интервале радиусов от r_1 до r_2 составляет ΔQ (рис. 5.11), то функция распределения для среднего радиуса $r = (r_1 + r_2) / 2$ составляет $\Delta Q / (r_2 - r_1) = \Delta Q / \Delta r$. На графике откладывают значения $\Delta Q / \Delta r$ от $r_{\text{ср}}$ (рис. 5.12). Кривая ограничена

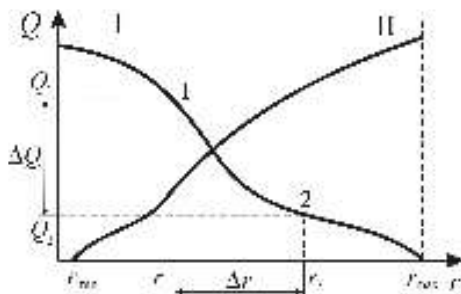


Рис. 5.11. Интегральные кривые распределения частиц по размерам

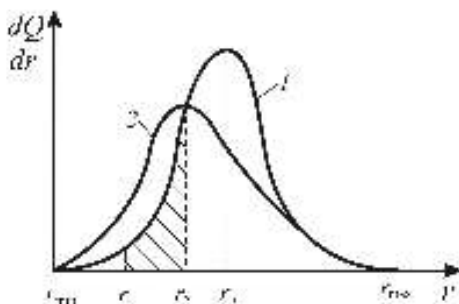


Рис. 5.12. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам частиц

значениями r_{\min} и r_{\max} . Дифференциальная кривая обычно имеет один максимум, соответствующий наиболее вероятному размеру частиц r_n в данной системе. Она характеризует вероятность распределения по массе частиц различных радиусов, и чем выше ее максимум, тем ближе суспензия к монодисперсной (кривая 1). С увеличением

полидисперсности в системе максимум снижается, и кривая становится более растянутой (кривая 2).

Площадь, ограниченная кривой и осью абсцисс, дает общее массовое количество (100 %) частиц всех размеров. Процентное содержание фракции с размерами от r_1 до r_2 , то есть вероятность нахождения в суспензии частиц с этими размерами, характеризуется площадью соответствующего участка под кривой.

В высокодисперсных системах и системах с малой плотностью частиц дисперсной фазы оказывается невозможным проведение седиментационного анализа в гравитационном поле, так как частицы в этих системах оседают очень медленно. Для таких систем седиментацию проводят в центробежном поле, искусственно увеличивая величину g . В этих условиях частицы осаждаются достаточно быстро.

Для нахождения радиуса сферических частиц в уравнении (5.37) ускорение свободного падения g заменяют центробежным ускорением $w^2 h$:

$$r = \frac{\sqrt{9 \cdot \eta \cdot \rho_u}}{\sqrt{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot w^2 \cdot h}} = k' \cdot \sqrt{v_{\text{ц}}}, \quad (5.40)$$

где $v_{\text{ц}}$ – скорость осаждения частицы в центробежном поле;

w – угловая скорость вращения;

h – расстояние от центра вращения до частицы;

k' – константа седиментации в центробежном поле:

$$k' = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot w^2 \cdot h}}. \quad (5.41)$$

5.6. Лабораторная работа № 8

"СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ"

Цель работы	Исследование кинетики осаждения полидисперсной суспензии с помощью торсионных весов, построение интегральной и дифференциальной кривых распределения, определение дисперсионных характеристик суспензий.
--------------------	--

5.6.1. Содержание работы

1. Получить кривую осаждения суспензии в гравитационном поле с помощью торсионных весов.
2. Рассчитать и построить интегральную кривую распределения частиц суспензии по размерам.
3. Рассчитать и построить дифференциальную кривую распределения частиц суспензии по размерам.
4. Найти наиболее вероятный размер частиц и степень полидисперсности системы. Сделать вывод о характере однородности изученной суспензии.
5. Определить удельную поверхность порошка, взятого для приготовления суспензии и удельное число частиц.

5.6.2. Описание лабораторной установки

Для определения массы осевшего порошка в процессе седиментации используются торсионные весы (рис. 5.13). Они рассчитаны на измерение навесок до 500 мг. При работе с торсионными весами необходимо проверить правильность установки весов по уровню. Затем проверяют положение равновесия весов следующим образом. К весам вместо чашечки подвешивают груз в 500 мг. Перемещают в крайнее правое положение арретир 1, освобождают коромысло весов и с помощью рукоятки 2 перемещают стрелку-указатель 3 до установления состояния равновесия. Весы находятся в равновесии тогда, когда указатель равновесия 4 совпадает с риской 5 – линией равновесия на шкале.

Если же указатель равновесия 4 не совпадает с линией равновесия 5, его приводят к этому положению с помощью винта 6.

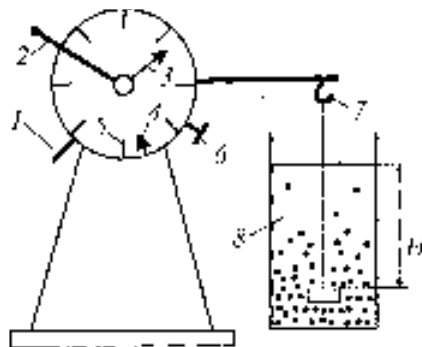


Рис. 5.13. Схема установки для определения массы осадка

После этого опять арретируют весы, перемещая рычаг *1* влево. При работе с суспензией ее помещают в стеклянный цилиндр, который подобран так, что расстояние между его стенками и краем чашечки составляет 3 мм. При меньших зазорах на осаждении частиц будут сказываться пристеночные эффекты. Расстояние от чашечки до дна цилиндра 2–3 см, от дна чашечки до поверхности суспензии 15–20 см.

Перед приготовлением суспензии определяют вес пустой чашечки в чистой дистиллированной воде. Для этого в цилиндр наливают воду до метки, соответствующей будущему уровню суспензии (1–2 см ниже края цилиндра). Цилиндр устанавливают с правой стороны прибора и в воду погружают металлическую чашечку, подвешивая ее на петле *7*. Перед взвешиванием надо проследить за тем, чтобы на чашечке не было пузырьков воздуха. От них можно избавиться несколько раз, повернув чашечку вокруг оси. Чашечку устанавливают симметрично стенкам цилиндра. Измерения проводят следующим образом. Освобождая арретир весов, приводят весы к равновесию, перемещая стрелку *3* с помощью рукоятки *2* влево до тех пор, пока указатель равновесия *4* не будет совмещен с риской *5*. Записывают отчет по шкале весов, вес чашечки без осадка в воде P_0 . Эту величину вычитают из результатов последующих измерений для получения веса осевших частиц.

5.6.3. Методика проведения эксперимента и обработка результатов

Для получения кривой осаждения суспензии исследуют изменение веса чашечки, помещенной в суспензию, вследствие накопления на ней осадка. Для этого в цилиндр наливают воду и определяют высоту столба жидкости *H* над чашечкой до уровня воды в цилиндре, т. е. глубину погружения весов. Затем чашечку вынимают и арретируют весы (рычаг *1* передвигают влево). Измеряют объем налитой воды и прямо в цилиндре готовят суспензию. Для этого берут навеску сухого порошка $\approx 1,0$ г. В качестве вещества используют CaCO_3 , BaSO_4 , Al_2O_3 , кварц, каолин (по указанию преподавателя) для получения 0,5–0,8 %-ной суспензии. Приготовленную суспензию тщательно перемешивают с помощью дисковой мешалки, которая представляет собой диск с отверстиями. В течение 2–3 мин, перемещая диск вверх и вниз, добиваются равномерного распределения частиц суспензии по всему объему. Вынув мешалку, быстро вносят в суспензию измерительную чашечку и подвешивают ее к петле коромысла весов. Одновременно с погружением чашечки включают секундомер и освобождают арретир весов (ры-

чаг 1 перемещают вправо). При этом, как и при взвешивании в чистой воде, надо проследить, чтобы на чашечке не было пузырьков воздуха и она не соприкасалась со стенками цилиндра.

Вследствие оседания частиц суспензии на чашечку, указатель равновесия 4 смещается влево, и рукояткой 2 плавно перемещают стрелку 3 против часовой стрелки до равновесия весов. Так поступают при каждом отсчете. Первые отсчеты делают через 15 с от начала опыта, затем, с интервалами времени в 30 с, интервал времени постепенно увеличивают до 1, 3, 5 мин и в конце делают замеры через 10–15 мин. Опыт ведут в течение 1–1,5 часов и заканчивают тогда, когда за 10 мин изменение веса составит не более 1 мг (или два отсчета через 10–15 мин дадут очень близкие значения).

По окончании измерений необходимо арретировать весы (рычаг 1 влево). Установить стрелку 3 на нулевую отметку, вымыть чашечку и цилиндр. Полученные результаты заносят в табл. 5.1, где P^* – вес чашечки с осадком; P – вес осадка; P_0 – вес чашечки.

Таблица 5.1

Время τ , мин	Показания по шкале весов P^* , мг	$P = P^* - P_0$, мг
0,25		
0,5		
0,75		
1,0		
1,5		
2,0		
2,5		
3,0		
...		

На миллиметровой бумаге в крупном масштабе вычерчивают кривую осаждения частиц суспензии. По оси абсцисс откладывают время от начала опыта, а по оси ординат разности отсчетов по шкале весов. Далее рассчитывают интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц по размерам.

Для расчета кривых распределения используют *метод касательных*. Данные для интегральной кривой сводят в табл. 5.2 (см. подглаву 5.5).

Таблица 5.2

Время τ , с	Радиус частиц $r \cdot 10^5$ м	Q , %
τ_{\min}	r_{\min}	0
τ_1	r_1	$Q_1 = \frac{OD_1}{P_{\max}} \cdot 100$ %
τ_2	r_2	$Q_2 = \frac{OD_2}{P_{\max}} \cdot 100$ %
τ_3	r_3	$Q_3 = \frac{OD_3}{P_{\max}} \cdot 100$ %
...
τ_{\max}	r_{\max}	100 %

Данные для построения дифференциальной кривой сводятся в табл. 5.3.

Таблица 5.3

r	Δr	$r_{\text{ср}}$	ΔQ	$\Delta Q/\Delta r$
r_{\max}				
r_1	$r_{\max} - r_1$	$(r_{\max} - r_1)/2$	ΔQ_1	$\Delta Q/(r_{\max} - r_1)$
r_2	$r_1 - r_2$	$(r_1 - r_2)/2$	ΔQ_2	$\Delta Q/(r_1 - r_2)$
...
r_{\min}				

По данным табл. 5.2 и 5.3 строят кривые распределения частиц по размерам. По дифференциальной кривой определяют *наивероятнейший радиус* r_n , а также r_{\min} , r_{\max} и *степень полидисперсности* Π как отношение максимального радиуса к минимальному:

$$\Pi = \frac{r_{\max}}{r_{\min}}. \quad (5.42)$$

По данным седиментационного анализа можно определить *удельную поверхность* (поверхность 1 ед. объема или массы) и *удельное число частиц*. Удельная поверхность порошка $S_{\text{уд}}$ равна сумме удельных поверхностей всех фракций:

$$S_{\text{уд}} = Q_1 S_1 + Q_2 S_2 + \dots + Q_n S_n, \quad (5.43)$$

где S_1, S_2, \dots, S_n – удельные поверхности соответствующих фракций; Q_1, Q_2, \dots, Q_n – относительное содержание частиц данной фракции.

Удельная поверхность каждой фракции равна отношению поверхности всех частиц n данной фракции к их объему:

$$S_n = \frac{4\pi \cdot r_{\text{ср}}^2 \cdot n}{\frac{4}{3}\pi r_{\text{ср}}^3 \cdot n} = \frac{3}{r_{\text{ср}}}, \quad (5.44)$$

где $r_{\text{ср}}$ – средний радиус частиц фракции.

Чтобы найти удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ 1 ед. массы порошка ($\text{м}^2/\text{кг}$), надо поверхность 1 ед. объема разделить на удельный вес порошка ρ :

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{уд}}^v}{\rho}. \quad (5.45)$$

Удельное число частиц, то есть число частиц, содержащихся в 1 кг (г) вещества, рассчитывают по формуле

$$N_{\text{уд}} = \frac{\sum n_i}{m_n}, \quad (5.46)$$

где $\sum n_i$ – суммарное количество частиц в системе,

m_n – общая масса дисперсной фазы.

Содержание отчета

В отчете кратко описывают методику проведения эксперимента по нахождению кривой осаждения. Подробно описывают все расчеты, заполняют таблицы и строят графики, находят дисперсионные характеристики системы.

Построение графиков и нахождение дисперсионных характеристик можно проводить с помощью ЭВМ, пользуясь разработанной программой.

Перечень таблиц и графиков к отчету:

1. Таблицы экспериментальных и расчетных данных: 5.1; 5.2; 5.3.
2. График $P=f(\tau)$.
3. График $Q=f(r)$.
4. График $\Delta Q/\Delta r = f(r)$; r_n , r_{min} , r_{max} .
5. Расчет величин Π , $S_{\text{уд}}$, $N_{\text{уд}}$.

5.6.4. Вопросы и задачи

Перечень контрольных вопросов

1. Какие свойства дисперсных систем относятся к молекулярно-кинетическим?
2. В чем состоит сущность явлений осмоса, диффузии, броуновского движения?

3. Для каких дисперсных систем характерно проявление молекулярно-кинетических свойств?

4. В чем состоят различия между молекулярно-кинетическими свойствами истинных растворов и высокодисперсных систем?

5. От каких факторов зависит осмотическое давление, коэффициент диффузии, величина броуновской площадки?

6. Дайте характеристику уравнениям Энштейна, Энштейна–Смолуховского и Лапласа–Перрена.

7. Для каких дисперсных систем применяется седиментационный анализ в гравитационном поле?

8. Напишите уравнение Стокса для скорости седиментационного анализа в гравитационном поле. Поясните физический смысл входящих в него величин. Какими параметрами системы можно изменять скорость осаждения частиц?

9. Каковы условия соблюдения закона Стокса при седиментации? Какие отклонения наблюдаются в случае не соблюдения этих условий?

10. Что такое константа седиментации? Что она характеризует? Напишите выражение для константы седиментации сферических частиц, если осаждение их подчиняется закону Стокса.

11. Каков порядок расчета радиусов частиц?

12. Какие системы называются монодисперсными, а какие полидисперсными? Что служит характеристикой полидисперсности системы?

13. Что характеризуют интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам? Как будет меняться вид кривых распределения по мере приближения полидисперсной системы к монодисперсной?

14. Как по интегральной и дифференциальной кривым распределения определить процентный состав фракции частиц с радиусами от r_1 до r_2 ?

15. Для какой системы применяется седиментационный анализ в центробежном поле? Как изменяется скорость оседания частиц в центробежном поле в процессе седиментации?

16. Напишите выражение для константы седиментации в центробежном поле.

Задачи

1. Рассчитайте время, необходимое для оседания сферических частиц стекла в воде на расстоянии 10^{-2} м, если дисперсность частиц составляет:

- 1) 10^5 м^{-1} ; 2) 10^6 м^{-1} ; 3) 10^7 м^{-1} .

Плотность дисперсной фазы $2,4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; дисперсионной среды $1,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$.

2. Определите удельную поверхность порошка сульфата бария ($\text{м}^2/\text{кг}$), если частицы его оседают в водной среде с высоты 0,226 м за 1350 с. Предположите, что частицы имеют сферическую форму. Плотность BaSO_4 составляет $4,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; воды 1000 кг/м^3 ; $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$.

3. Определите вязкость среды, в которой оседают шарообразные частицы радиусом $2,94 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, если путь в $1 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ они проходят за 16 часов. Плотность вещества равна $1 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^3$; плотность среды $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

4. Вычислите время оседания металлических и минеральных частиц в воде. Радиус частиц $1 \cdot 10^{-7} \text{ м}$; плотность металла $1 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^3$; плотность минерала $2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; плотность воды принять равной $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; вязкость воды $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$. Путь h , пройденный частицами, равен 0,1 м.

5. Определите с какой скоростью должны оседать частицы в водной среде в поле тяжести и в центробежном поле с ускорением $1 \cdot 10^3 \text{ м/с}^2$. Радиус частиц $1 \cdot 10^{-5} \text{ м}$; плотность вещества $1 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^3$; плотность воды $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; вязкость $1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$.

6. Вычислите время оседания частиц в воде, радиус которых $1 \cdot 10^{-8}$ и $1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ если плотность вещества $1 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^3$; плотность воды $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а ее вязкость равна $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$. Частицы осели на $1 \cdot 10^{-2} \text{ м}$.

7. С какой скоростью будут оседать капли водяного тумана с радиусами частиц $r_1 = 10^{-4} \text{ м}$, $r_2 = 10^{-6} \text{ м}$, если вязкость воздуха $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$; плотность воды $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$? Плотность воздуха принять равной 0.

8. Найдите скорость оседания частиц суспензии каолина в воде при 15°C . Радиус частиц $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$; плотность каолина равна $2,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; вязкость воды при 15°C равна $1,14 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$.

9. Определите скорость оседания частиц радиусом 10^{-6} м , образующихся после помола зерен кофе в воде ($\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$) и в воздухе ($\eta = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$). Плотность кофе $\rho = 1,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; воды и воздуха $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ и $1,205 \text{ кг/м}^3$ соответственно ($T = 298 \text{ K}$).

10. Определите радиусы металлических частиц, диспергированных в воде. Плотность дисперсной фазы $1 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^3$, плотность воды $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, вязкость воды $\eta = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$, скорость оседания частиц (м/с) различных размеров составляют:

- 1) $1,7 \cdot 10^{-5}$; 2) $1,7 \cdot 10^{-7}$; 3) $1,7 \cdot 10^{-9}$.

11. Определите радиусы минеральных частиц, диспергированных в воде. Плотность дисперсной фазы $2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; плотность воды $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; вязкость воды $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ Н·с/м}^2$. Скорости оседания частиц (м/с) различных размеров составляют:

1) $3,25 \cdot 10^{-4}$; 2) $3,25 \cdot 10^{-8}$; 3) $3,25 \cdot 10^{-10}$.

12. Сравните осмотическое давление золя с частицами, имеющими радиус 10^{-8} м с осмотическим давлением молекулярного раствора (радиус молекул имеет порядок 10^{-10} м). Плотность дисперсной фазы равна плотности вещества в молекулярно-дисперсном состоянии.

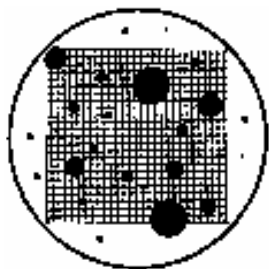
13. Определите коэффициент диффузии частиц дыма мартеновских печей с радиусом частиц $r = 2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, температуре $T = 283 \text{ К}$, вязкость дисперсионной среды (воздуха) принять равной $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ Н·с/м}^2$.

14. Вычислить на каком расстоянии от дна сосуда концентрация золя ртути в воде уменьшится вдвое при $t = 17^\circ \text{C}$, если плотность ртути $13,56 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а частицы можно считать шарообразными, имеющими диаметр $6 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.

15. За какое время сферические частицы Al_2O_3 , распределенные в среде с $\eta = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Н·с/м}^2$, оседают с высоты 10^{-2} м ? Удельная поверхность частиц составляет:

1) 10^4 м^{-1} ; 2) 10^5 м^{-1} ; 3) 10^6 м^{-1} .

Плотности дисперсной фазы и дисперсной среды равны соответственно $4 \cdot 10^3$ и $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.



Распространение света в дисперсных системах носит сложный характер, так как кроме *рассеяния* света (глава 2) в них возможны явления *поглощения* и *отражения* света. Изучение оптических свойств дисперсных систем является самым оперативным и доступным средством определения размеров частиц, их формы, структуры, а также концентрации. Поэтому оптические свойства дисперсных систем имеют большое теоретическое и прикладное значение, например, для контроля и анализа различных технологических процессов, в фотографии, для вождения самолетов и кораблей в тумане и так далее.

6.1. РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Если рассматривать высокодисперсные системы – *золи* в проходящем свете, то они кажутся прозрачными и ничем не отличаются от истинных растворов. Однако при наблюдении сбоку (под острым или тупым углом) в этих же растворах наблюдается свечение, которое называют *опалесценцией* – явлением бокового свечения. Опалесценция становится еще заметнее, если вместо параллельного пучка света пропускать пучок сходящихся лучей, поставив между раствором и источником света выпуклую линзу. При наблюдении сбоку в таком растворе виден яркий светящийся конус (рис. 6.1). Это явление впервые наблюдал М. В. Ломоносов, а затем Фарадей (1857). Однако подробно оно было изучено Тиндалем (1859) и поэтому светящийся конус называют *конусом Тиндала*.

Причина *эффекта Тиндала* заключается в следующем. Дисперсная система содержит мелкие взвешенные частицы дисперсной фазы, показатель преломления которой отличается от показателя

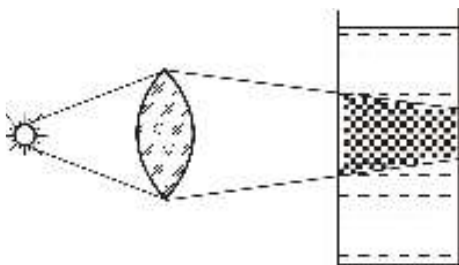


Рис. 6.1. Конус Тиндаля

преломления дисперсионной среды. При попадании на них пучка света эти частицы становятся центрами рассеяния света, а образуемые ими вторичные волны усиливают друг друга и порождают рассеянный свет в стороны. Светорассеяние является уникальным специфическим свойством высокодисперсных (коллоидных)

систем. Явление Тиндаля в истинных растворах не наблюдается. Поэтому, когда трудно отличить истинный раствор от дисперсной системы, часто пользуются эффектом Тиндаля, чтобы решить вопрос, относится ли данная система к дисперсной. Наличие опалесценции указывает на коллоидную природу веществ.

Количественные закономерности рассеянного света были получены Релеем. Для сферических и непроводящих частиц он вывел уравнение

$$I_p = K \cdot I_0 = \frac{24\pi^3 V^2 v}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot I_0, \quad (6.1)$$

где I_0 и I_p – интенсивности падающего и рассеянного света;

V – объем частицы;

v – частичная концентрация;

λ – длина волны падающего света;

n_1 и n_0 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

В уравнение (6.1) входит частичная концентрация дисперсной фазы, которая определяется числом частиц в единице объема. Она связана с весовой концентрацией C простым соотношением:

$$C = V \cdot v \cdot \rho, \quad (6.2)$$

где ρ – плотность дисперсной фазы.

С учетом (6.2), уравнение Релея примет вид

$$I_p = \frac{24\pi^3 V C}{\lambda^4 \rho} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot I_0. \quad (6.3)$$

Анализ уравнения Релея показывает, что интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна числу частиц в объеме или весовой концентрации. Это позволяет по измерению интенсивно-

сти рассеянного света определять концентрацию, то есть проводить количественный анализ дисперсной системы с частицами постоянного размера.

Из уравнения Релея также следует, что величина I_p зависит от размеров частиц, так как прямо пропорциональна объему или кубу линейного размера частиц

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \left(\frac{1}{6} \pi l^3 \right).$$

Пользуясь уравнением (6.3), можно экспериментально определить объем и, следовательно, размер частиц. Однако эта линейность сохраняется лишь в области небольших объемов и, следовательно, r .

Представим на графике зависимость интенсивности рассеяния от линейных размеров частиц l (рис. 6.2). Максимум этой зависимости приходится на переходную область от ультрамикрорегетерогенных систем к микрогетерогенным. Следовательно, уравнение Релея применимо для частиц, размеры которых не превышают 10^{-7} м. Иными словами, оно справедливо только для высокодисперсных или ультрамикрорегетерогенных (наносистем).

Далее, из уравнения Релея следует, что существует значительная зависимость интенсивности рассеянного света от длины волны падающего света ($I_p \approx 1 / \lambda^4$). Следовательно, чем короче λ падающего света, тем больше рассеяние. Таким образом, если на частицу будет падать белый свет, то наибольшее рассеяние будет испытывать синяя и фиолетовая части спектра, обладающие наименьшей длиной волны. Поэтому при боковом освещении дисперсные системы будут иметь голубоватую окраску, а в проходящем – красноватую, что связано с потерей в результате рассеяния синей и фиолетовой части спектра. Уравнением Релея объясняется также происхождение голубой окраски неба и красно-желтой окраски Солнца на горизонте. Солнечные лучи, проходя через земную атмосферу, рассеиваются (наиболее коротковолновая часть). Поэтому атмосфера Земли богата синими и голубыми лучами, а поток лучей, прошедший через воздух насквозь, будет содержать оранжевые и красные лучи. Это хорошо видно на примере заходящего и восходящего

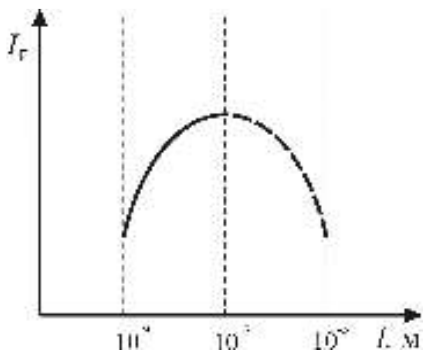


Рис. 6.2. Кривая изменения интенсивности светорассеяния при увеличении размеров частиц

Солнца. С этим же связан голубоватый цвет табачного дыма, тумана, керосина. Зависимость интенсивности рассеяния от длины волны используется в световой сигнализации. Синий свет больше всего рассеивается, поэтому для светомаскировки применяют синие лампы. Красный свет, напротив, рассеивается сравнительно мало и для сигнализации, особенно в тумане, применяют красные лампы.

Для частиц больших размеров ($l > 0,1\lambda$) интенсивность рассеянного света становится величиной обратно пропорциональной длине волны в меньшей степени, чем четвертая, и рассеянный свет содержит меньше голубых оттенков. Так, туман кажется синим, если он состоит из мельчайших водяных частиц, а туман с более крупными каплями, окрашен в белый свет.

Из уравнения Релея также следует, что интенсивность рассеяния пропорциональна выражению $\left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2$, то есть величина I_p

растет с ростом $(n_1 - n_0)$. Действительно, рассеяние металлическими зольми оказывается сильнее, чем неметаллическими из-за их большей плотности и большей величины показателя преломления дисперсной фазы n_1 , и, следовательно, разности $(n_1 - n_0)$. Если $n_1 = n_0$, то интенсивность рассеяния $I_p = 0$, то есть в однородных средах светорассеяния не наблюдается.

Рассеяние света происходит во всех направлениях, но интенсивность его в разных направлениях различна. Максимальная интенсивность рассеянного света I_p наблюдается в направлении, перпендикулярном падающему свету I_0 . Интенсивность рассеяния света в других направлениях зависит от угла, образуемого векторами I_0 и I_p . Рассеянный свет чаще всего поляризован и яркость светорассеяния будет зависеть от поляризации, которая минимальна в плоскости колебаний и максимальна в перпендикулярном направлении (плоскости поляризации).

Картину рассеянного света удобно изображать с помощью векторной диаграммы рассеянного света, предложенной ученым Ми. Она характеризует зависимость интенсивности рассеянного света от его направления. От точки в центре, изображающей частицу, откладываются в разных направлениях радиусы-векторы, изображающие соответствующие интенсивности поляризованного и неполяризованного света. Концы векторов соединяют непрерывной линией. На диаграмме внешний контур отвечает общей интенсивности рассеянного света I_p , а отрезок вектора в заштрихованной об-

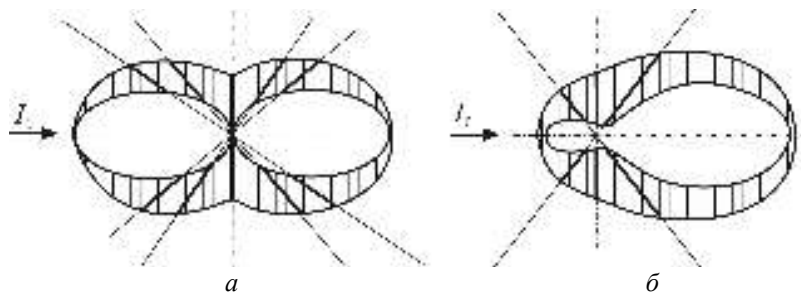


Рис. 6.3. Векторная диаграмма рассеяния света малой частицей (а) и крупной (б)

ласти – поляризованному (рис. 6.3). Таким образом, внутренняя часть диафрагмы Ми представляет собой неполяризованную часть рассеянного света, а заштрихованная область – поляризованную.

Из диаграммы (рис. 6.3, а) видно, что максимальная поляризация света наблюдается под углом 90° к падающему. Такая диаграмма характерна для малых частиц, когда $l < \lambda$.

С ростом размеров частиц закономерности поляризации изменяются. Интенсивность рассеянного света перестает быть симметричной и становится большей в направлении падающего потока (рис. 6.3, б). При этом максимальная поляризация наблюдается под углом, не равным 90° .

При наблюдении опалесценции важно уметь отличать ее от *флуоресценции*, которая по внешним признакам напоминает рассеяние света. Природа флуоресценции связана в внутримолекулярным поглощением света и вызывается лишь определенной длиной волны. Свет, поглощенный молекулами вещества, трансформируется в колебания иной частоты. Длина волны света, испускаемого флуоресцирующим веществом, всегда больше, чем поглощенного. Флуоресценцию чаще всего вызывает наиболее короткая невидимая часть спектра, тогда как опалесценция вызывается волнами любой длины. Отличить эти оба явления легко, применяя светофильтры. Если на пути белого света поставить светофильтр, пропускающий лишь длинноволновую часть спектра, то флуоресценция должна исчезнуть.

6.2. ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Для понимания оптических свойств дисперсных систем, наряду с явлением рассеяния света, важно знать закономерности, наблюдаемые при поглощении света. Свет, проходя через дисперсную систему, в той или иной степени поглощается ею, причем снижает-

ся его интенсивность. Поглощение света – это явление индивидуальное и селективное. Индивидуальное потому, что оно зависит от химических свойств данного вещества, а селективное потому, что всякая система поглощает только определенную часть спектра, то есть свет определенной длины волны λ . Если дисперсная система поглощает лучи всех длин волн в одинаковой степени, то в проходящем свете такая система будет бесцветной. Если же она поглощает свет только определенной длины волны, то приобретает окраску дополнительную к цвету поглощенных лучей.

В любой дисперсной системе имеются два поглощающих вещества: дисперсная фаза и дисперсионная среда. Наиболее простой случай тот, когда дисперсионная среда для данного вида волн является прозрачной, то есть их не поглощает. В этом случае в системе имеется только один поглотитель – дисперсная фаза. При прохождении света через гомогенную поглощающую систему уменьшение интенсивности проходящего света выражается известным законом Ламберта–Беера:

$$I = I_0 e^{-Kl}, \quad (6.4)$$

где I и I_0 – интенсивности прошедшего и падающего света;

l – толщина поглощающего слоя;

K – коэффициент поглощения, характеризующий вещество.

На практике уравнение (6.4) часто используют в ином виде:

$$\lg \frac{I_0}{I} = D = \frac{1}{2,3} K \cdot l, \quad (6.5)$$

где D – оптическая плотность или *экстинкция*.

Выражение I/I_0 называют *светопропусканием*. Если закон Ламберта–Беера соблюдается без отклонений, то оптическая плотность пропорциональна концентрации вещества:

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l, \quad (6.6)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения, зависящий от λ , температуры и природы растворителя (дисперсионной среды);

C – концентрация растворенного вещества.

При работе с монохроматическим светом всегда указывают при какой длине волны была определена оптическая плотность, обозначая ее D_λ . Оптическая плотность D может быть использована для количественного определения концентрации вещества. Отклонения от закона указывают на межмолекулярные взаимодействия в растворе.

Закон Ламберта–Беера, выведенный для гомогенных систем, оказался применимым и для дисперсных систем. В дисперсных

системах поглощение света зависит от природы дисперсной фазы и от размера частиц, то есть от степени дисперсности. Системы с непроводящими (неметаллическими) частицами по характеру поглощения наиболее подходят к истинным растворам. Например, окраски золь берлинской лазури или сернистого мышьяка связаны с поглощением определенных длин волн, причем это поглощение подчиняется закону Ламберта–Беера.

Значительно сложнее явление поглощения света в системах, содержащих металлические (проводящие) частицы. Металлы, как известно, в отличие от непроводящих частиц, обладают очень большим коэффициентом поглощения света и в то же время имеют большой коэффициент отражения света. Следовательно, дисперсные системы с металлическими частицами не только рассеивают свет, но и частично поглощают и отражают его. Причем рассеянный и отраженный свет воспринимается как поглощенный. Для таких систем закон Ламберта–Беера имеет следующий вид:

$$I = I_0 e^{-(K+K')l}, \quad (6.7)$$

где K' – кажущийся коэффициент поглощения за счет рассеяния и отражения. Сумма $(K + K')$ характеризует общее ослабление света данным веществом.

При отсутствии поглощения, то есть для случая только рассеяния и отражения, уравнение (6.7) принимает вид:

$$I = I_0 e^{-K'l}. \quad (6.8)$$

Если ослабление интенсивности света происходит только за счет рассеяния, то K' называется *мутностью* системы τ :

$$\tau = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I}, \quad (6.9)$$

тогда

$$I = I_0 e^{-\tau l}, \quad (6.10)$$

а связь между оптической плотностью D и мутностью τ очень простая:

$$D = \frac{1}{2,3} \tau \cdot l. \quad (6.11)$$

Законы рассеяния и поглощения света дисперсными системами лежат в основе производства красителей, искусственных минералов, драгоценных камней. Окраска дисперсных систем в значительной степени определяется явлением рассеяния и поглощения света. Это относится особенно к системам, содержащим проводящие частицы, причем в зависимости от различных факторов их ок-

раска может меняться. Так, золи золота могут быть окрашены в рубиново-красный, фиолетовый и синий цвета, а золи серебра – в желтый, красный, красно-коричневый и синий, в зависимости от длины волны проходящего света и степени дисперсности золя. У всех золей металлов с уменьшением дисперсности максимум поглощения сдвигается в сторону длинных волн, а при увеличении степени дисперсности – в сторону более коротких. Например, в золе золота с размерами частиц $r = 20 \cdot 10^{-9}$ м максимум светопоглощения приходится на $\lambda = 530$ нм. Это соответствует поглощению зеленых лучей, поэтому золь золота кажется красным, так как приобретает окраску дополнительную к зеленой. В то же время зеленые растения поглощают красные лучи, так как они меньше рассеиваются атмосферой Земли, и приобретают окраску дополнительную к красной.

При увеличении размеров частиц до $30 \cdot 10^{-9}$ м, максимальное светопоглощение сдвигается в сторону более длинных волн и приходится на $\lambda = 600$ нм. Золь в этом случае кажется синим. Напомним, что видимый свет имеет длину волны в пределах 380–760 нм. Золь золота может иметь и желтоватую окраску при еще более высокой дисперсности.

Такие рассуждения и закономерности применимы и к системам с твердой дисперсионной средой – минералам. Например, рубины – это дисперсия хрома или золота в окислах алюминия, а аметист или сапфир – дисперсия марганца и железа в диоксиде кремния. Полученные впервые М. В. Ломоносовым искусственные рубины являлись высокодисперсными твердыми золями золота в стекле.

6.3. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Светорассеяние лежит в основе оптических методов анализа дисперсных систем. Это наиболее распространенные методы исследования концентрации размера, формы и структуры дисперсной фазы. Эти методы незаменимы для получения информации о быстропротекающих процессах без отбора пробы и химического анализа.

6.3.1. Нефелометрия и турбидиметрия

Нефелометрия (от греческого слова "nefo" – облако) – основана на использовании уравнения Релея. Из формулы (6.3) следует, что

$$I_p = K \cdot C \cdot V, \quad (6.12)$$

где $K = 24\pi^3 / \lambda^4 \rho [(n_1^2 - n_0^2) / (n_1^2 + 2n_0^2)] I_0$.

Соотношение (6.12) позволяет по интенсивности рассеяния I_p определять концентрацию исследуемой дисперсной системы, а также размеры частиц. Абсолютные значения I_p определить сложно, поэтому наибольшее распространение получили относительные методы нефелометрии. В специальных приборах – нефелометрах (рис. 6.4) сравнивают интенсивности рассеянного света стандартным (1) и исследуемым (2) растворами. Если размеры частиц исследуемой и стандартной систем одинаковы, а концентрации разные, то интенсивности рассеяния будут неодинаковыми. Подбирают такое положение экранов 4 за счет вертикального передвижения нижней их части, при котором интенсивности рассеянного света в обоих растворах станут одинаковыми. В этом случае, из уравнения Релея (6.12), следует:

для стандартного раствора

$$I_p = KC_1 V h_1, \quad (6.13)$$

для исследуемого раствора

$$I_p = KC_2 V h_2, \quad (6.14)$$

где h_1 и h_2 – высоты освещенной части кювет (рис. 6.4).

Из (6.13) и (6.14) следует, что концентрации стандартного и исследуемого растворов обратно пропорциональны высотам освещенной части растворов, откуда легко определяется концентрация исследуемого раствора:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{h_2}{h_1},$$

тогда

$$C_2 = \frac{C_1 h_1}{h_2}. \quad (6.15)$$

Если надо определить размер частиц, то при условии равенства концентраций стандартного и исследуемого раствора, находят неизвестный объем частицы:

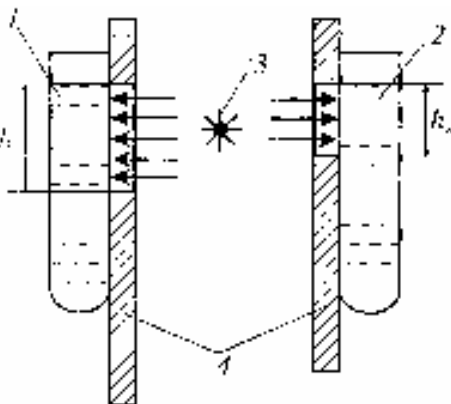


Рис. 6.4. Принципиальная схема нефелометра: 1 – кювета со стандартным раствором; 2 – кювета с исследуемым раствором; 3 – источник света; 4 – подвижные экраны

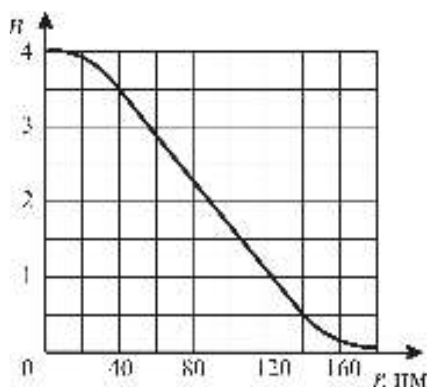


Рис. 6.5. Зависимость показателя степени n от радиуса частиц

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{h_2}{h_1},$$

тогда
$$V_2 = \frac{V_1 \cdot h_1}{h_2}. \quad (6.16)$$

Считая, что частицы имеют сферическую форму, определяют ее радиус $\left(V = \frac{4}{3} \pi r^3\right)$.

Для определения размера частиц можно воспользоваться не только измерениями интенсивности рассеянного света дисперсными системами, что при-

меняется в нефелометрии, но и их способностью ослаблять интенсивность проходящего света – метод *турбидиметрии*. В этом случае измерения ведут с помощью обычных спектрофотометров, позволяющих определить мутность (оптическую плотность) системы.

Для дисперсной фазы, имеющей размеры частиц, соизмеримых с длиной волны падающего света и больше, закономерности рассеяния света значительно усложняются и не соответствуют закону Релея. Интенсивность рассеяния при этом слабее зависит от длины волны падающего света, и показатель степени n в выражении для интенсивности рассеянного света $I_p \sim \lambda^{-n}$ меняется от 4 для частиц малого размера (релеевское рассеивание) до нуля (отражение света частицами, не зависящее от длины волны). Характер зависимости n от размера частиц r был определен Геллером эмпирически. Пользуясь зависимостью $n = f(r)$, можно определить средний размер частиц (рис. 6.5). Для этого применяют так называемый *метод спектра мутности*, в котором измеряют оптическую плотность (мутность) системы при нескольких длинах волн λ и находят величину n по углу наклона прямой $\ln D = f(\ln \lambda)$.

6.3.2. Ультрамикроскопия

Увидеть частицы дисперсной системы с размерами $r < \lambda$ видимого света в обычный микроскоп нельзя. Однако можно наблюдать не сами частицы, а свет, который они рассеивают. По рассеянному свету определяют наличие частиц, а также их размеры и концентрацию. Для этого нужно рассматривать дисперсную систему в микроскоп при сильном боковом освещении. Прибор, в котором

возможно проводить такие наблюдения, называется *ультрамикроскопом*, а сам метод – *ультрамикроскопией*. Ультрамикроскоп был изобретен в 1903 г. Зидентопфом и Жигмонди. Он отличается от обычного микроскопа тем, что объект в нем освещается не снизу, а сбоку.

Для определения размеров частиц поступают следующим образом: в поле зрения окуляра подсчитывают число светящихся точек. Подсчет ведут несколько раз, так как число частиц в поле зрения меняется. Находят среднее число частиц n . Объем раствора V представляет собой константу прибора и определяется как произведение площади окуляра на глубину поля зрения.

Число частиц в 1 единице объема будет n / V . Зная весовую концентрацию C , находят вес одной частицы P :

$$P = \frac{C}{n/V} = \frac{C \cdot V}{n}. \quad (6.17)$$

С другой стороны, вес одной частицы (считая их шарообразными)

$$P = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho, \quad (6.18)$$

где r – радиус частицы;

ρ – плотность дисперсной фазы.

Приравняв (6.17) и (6.18), выражаем r , обозначив постоянные величины через K :

$$\frac{C \cdot V}{n} = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \rho;$$

$$r = K \cdot \sqrt[3]{\frac{C \cdot V}{n \rho}}; \quad (6.19)$$

$$K = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}}. \quad (6.20)$$

Из уравнения (6.19) следует, что средний размер частиц в дисперсной системе можно определить, зная число частиц в поле зрения микроскопа n , весовую концентрацию C , плотность дисперсной фазы ρ и объем V , в котором подсчитано число частиц n . Иногда с помощью ультрамикроскопа можно судить о форме частиц. Если частицы будут мерцать в поле зрения микроскопа, то это означает, что яркость рассеянного света зависит от плоскости поверхности, на которую падает свет, то есть частицы имеют форму, отличную от шарообразной, например, форму палочки или листка.

Более высокой разрешающей способностью обладают *электронные микроскопы*. Отличие этого микроскопа от оптического состоит в том, что в нем, вместо потока лучей света используют поток электронов, а вместо стеклянных линз, фокусирующих пучок электронов, – магнитные или электрические линзы. Воздух сильно мешает движению электронов, поэтому в микроскопе поддерживается вакуум (до $1,3 \cdot 10^{-8}$ атм). Увеличение изображения достигается до 100000 раз, что на 2 порядка больше, чем в ультрамикроскопе. Электронные микроскопы позволяют, в отличие от ультрамикроскопа, наблюдать не отблески, а действительные частицы, оценить их размер и форму. Электронные микроскопы очень важны в изучении дисперсных систем и ВМС. К ограничениям электронной микроскопии можно отнести то, что изучаемый объект должен быть в твердом состоянии. Для изучения каплю раствора выпаривают, а увеличенное изображение фотографируют. При выпаривании свойства дисперсной системы могут сильно измениться.

6.4. Лабораторная работа № 9

"ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНИХ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ В ЗОЛЯХ"

Цель работы || Изучить турбидиметрический метод измерения средних размеров частиц дисперсной системы.

Уравнение Релея имеет ограниченное применение для определения размеров частиц. Его использование возможно только для неокрашенных, "белых" зольей (не поглощающих свет), при очень малых концентрациях дисперсной фазы, а также только для частиц сферической формы, если их линейный размер не превышает 10^{-7} м.

При определении средних размеров частиц, имеющих большие размеры, пользуются эмпирическими соотношениями, предложенными Геллером:

$$\begin{aligned} D &= k \cdot \lambda^{-n}; \\ \tau &= k' \cdot \lambda^{-n}, \end{aligned} \quad (6.21)$$

где k и k' – константы, не зависящие от длины волны;

D – оптическая плотность системы;

τ – мутность системы.

Из уравнения (6.21) следует, что зависимость $\ln D$ от $\ln \lambda$ представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен показателю степени n при λ (рис. 6.6). Его называют *показателем дисперсности*, так как значение этого показателя зависит от соотно-

шения между размером частицы l и длиной волны падающего света λ , которое характеризуется безразмерным параметром Z :

$$Z = \frac{8 \cdot \pi \cdot l}{\lambda}. \quad (6.22)$$

С увеличением Z значение n уменьшается. При малых значениях Z уравнение Геллера переходит в уравнение Релея ($n \rightarrow 4$). Значения n для Z от 2 до 7,5 приведены в табл. 6.1.

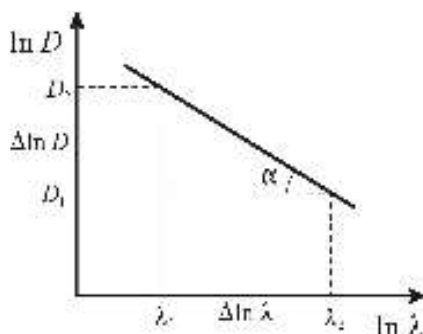


Рис. 6.6. Определение величины показателя степени n

Таблица 6.1

Показатель степени дисперсности n в уравнении Геллера в зависимости от параметра Z

Z	n	Z	n	Z	n	Z	n
2,0	3,812	3,5	3,436	5,0	3,060	6,5	2,533
2,5	3,686	4,0	3,284	5,5	2,807	7,0	2,457
3,0	3,573	4,5	3,121	6,0	2,657	7,5	2,379

6.4.1. Содержание работы

1. Измерить оптическую плотность золя при различных длинах волн (в узком интервале λ).
2. Построить график в координатах $\ln D = f(\ln \lambda)$ и определить показатель степени дисперсности n .
3. Найти из табл. 6.1 значение соответствующего параметра Z .
4. Рассчитать средний линейный размер частиц исследуемой системы по уравнению (6.22).
5. Найти размер частиц по кривой Геллера (рис. 6.5), зная показатель степени n и сравнить с расчетом по уравнению (6.22).

6.4.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов

Для определения размеров частиц золя вначале измеряют оптическую плотность D приготовленного золя (см. работу № 1) при различных длинах волн в достаточно узком интервале, чтобы среднее значение λ можно было считать постоянным:

$$\lambda_{\text{cp}} = (\lambda_{\text{max}} + \lambda_{\text{min}}) / 2. \quad (6.23)$$

При каждой длине волны оптическую плотность измеряют 3 раза и определяют среднее значение $D_{\text{ср}}$. Результаты заносят в табл. 6.2. Туда же заносят значение $\ln D_{\text{ср}}$ и $\ln \lambda$. Строят график в координатах $\ln D = f(\ln \lambda)$ и по тангенсу угла наклона прямой (рис. 6.6) определяют показатель дисперсности n :

$$n = \frac{\Delta \ln D}{\Delta \ln \lambda}. \quad (6.24)$$

Зная n , находят значение параметра Z (из табл. 6.1), а затем, используя уравнение (6.22), рассчитывают средний размер частиц l исследуемой системы:

$$l = \frac{Z \cdot \lambda_{\text{ср}}}{8 \cdot \pi}. \quad (6.25)$$

Все расчеты можно проводить с помощью ЭВМ, пользуясь разработанной программой. Сделать вывод о релеевском или нерелеевском рассеянии света дисперсной системой.

Таблица 6.2

№ свето- фильтра	λ , нм	D	$D_{\text{ср}}$	$\ln D$	$\ln \lambda$	n	Z	$l_{\text{ср}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9

Если данных, приведенных в табл. 6.1, не достаточно для расчета по уравнению (6.25), то размер частиц можно найти по калибровочной эмпирической кривой Геллера (рис. 6.5).

6.4.3. Вопросы и задачи

Перечень контрольных вопросов

1. Эффект Тиндаля. Опалесценция.
2. Уравнение Релея и его анализ.
3. Для каких дисперсных систем применимо уравнение Релея?
4. Какие золи называют "белыми"?
5. Какова связь между оптической плотностью и мутностью "белых" золей?
6. Чем различаются методы нефелометрии и турбидиметрии ?
7. Каков порядок расчета средних размеров частиц?
8. Что такое "релеевское" рассеивание?
9. Уравнение Ламберта–Бееера. Оптическая плотность.

Задачи

1. Используя уравнение Релея, сравните интенсивности светорассеяния двух эмульсий с равными радиусами частиц и концентрациями: бензола в воде (показатель преломления 1,50) и бензина в воде (показатель преломления 1,38). Показатель преломления воды 1,33.

2. В процессе переработки сиропа при производстве сахара размер частиц увеличился с 20 до 80 нм. Как изменится интенсивность рассеяния света, если интенсивность падающего света, концентрация и плотность частиц остались неизменными?

3. Вычислите средний радиус частиц гидрозоля латекса полистирола, пользуясь данными, полученными с помощью нефелометра: высота освещенной части стандартного раствора золя $h_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ м; средний радиус частиц $r_1 = 78$ нм; высота освещенной части неизвестного золя $h_2 = 6 \cdot 10^{-3}$ м. Концентрации стандартного и неизвестного зольей равны.

4. С помощью нефелометра была найдена одинаковая мутность двух зольей мастики равных концентраций, причем высота освещенной части для золя со средним радиусом частиц $r_1 = 110$ нм составила $h_1 = 5 \cdot 10^{-3}$ м, а высота для второго золя $h_2 = 10 \cdot 10^{-3}$ м. Определите радиус частиц r_2 для второго золя.

5. С помощью ФЭКа были измерены оптические плотности для двух длин волн $\lambda_1 = 680$ нм и $\lambda_2 = 420$ нм золя латекса, равные соответственно $D_1 = 0,023$ и $D_2 = 0,135$. Используя зависимость Геллера, найдите средний радиус частиц латекса.

6. На основании экспериментальных значений оптической плотности D для трех длин волн λ определите средний радиус частиц бутадиенстирольного латекса.

Длина волны λ , нм	415	485	527
Оптическая плотность D	0,189	0,129	0,104

7. Определите средний радиус частиц полистирольного латекса, используя следующие экспериментальные данные:

Длина волны λ , нм	450	485	527
Оптическая плотность D	0,324	0,215	0,160

При расчете используйте эмпирическую зависимость Геллера.

8. Пучок света с $\lambda = 630$ нм (красный свет), проходя через эмульсию бензола в воде толщиной слоя $l = 10$ см, ослабляется в 3 раза.

Содержание дисперсной фазы 0,1 %, показатели преломления бензола и воды соответственно равны $n_1 = 1,50$ и $n_0 = 1,33$. Рассчитайте радиус частиц дисперсной фазы, если свет рассеивается в соответствии с уравнением Релея и ослабление света происходит только в результате светорассеяния.

6.5. МЕТОД ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ (ОМ)

Метод ОМ состоит в изучении дисперсионного состава системы с помощью оптического микроскопа. Он заключается в визуальном определении размеров, числа и формы частиц в поле зрения микроскопа. Для этого желательно, чтобы частицы имели правильную форму. В разбавленных эмульсиях частицы имеют, как правило, сферическую форму. В методе ОМ экспериментально находят линейный размер частиц и рассчитывают основные гранулометрические характеристики системы: средние размеры частиц и функции распределения частиц по размерам. Способы усреднения могут быть различными, в зависимости от того, какие параметры полидисперсной системы и заменяющей ее монодисперсной системы предполагаются одинаковыми (число частиц, поверхность, масса или объем). Наиболее часто используют следующие виды усреднения: *среднечисленный* радиус r_n (одинаковое число частиц); *среднеповерхностный* r_s (одинаковая суммарная поверхность); *среднемассовый* r_m (одинаковая общая масса или объем частиц).

Для нахождения любого среднего радиуса реальную полидисперсную систему условно заменяют идеальной монодисперсной системой с частицами правильной формы и одинакового размера. Тогда для r_n , r_s , и r_m , будем иметь следующие выражения:

$$r_n = \frac{\sum n_i \cdot r_i}{\sum n_i}; \quad (6.26)$$

$$r_s = \frac{\sum n_i \cdot r_i^3}{\sum n_i \cdot r_i^2}; \quad (6.27)$$

$$r_m = \frac{\sum n_i \cdot r_i^4}{\sum n_i \cdot r_i^3}, \quad (6.28)$$

где n_i — число частиц данной фракции с радиусом r_i ;

$\sum n_i$ — суммарное число частиц в системе.

Для монодисперсной системы эти три средних радиуса равны друг другу. Для полидисперсной $r_m > r_s > r_n$. Отношение

$$\frac{r_n}{r_m} = k_n \quad (6.29)$$

называется *коэффициентом полидисперсности*. Чем больше разброс частиц по размерам, тем меньше k_n . Для полидисперсных систем $k_n < 1$, для монодисперсных $k_n = 1$.

Для нахождения функций распределения по размерам определяют процентное содержание числа частиц каждой фракции по отношению к общему количеству частиц:

$$Q_{ni} = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100 \%. \quad (6.30)$$

Процентное содержание поверхности частиц данной фракции по отношению к их общей поверхности:

$$Q_{si} = \frac{n_i \cdot r_i^2}{\sum n_i \cdot r_i^2} \cdot 100 \%. \quad (6.31)$$

Процентное содержание объема (массы) частиц данной фракции по отношению к их общему объему (массе):

$$Q_{vi} (Q_{mi}) = \frac{n_i \cdot r_i^3}{\sum n_i \cdot r_i^3} \cdot 100 \%. \quad (6.32)$$

Зависимости $Q_n = f(r)$, $Q_s = f(r)$ и $Q_m = f(r)$ являются интегральными кривыми численного, поверхностного и массового распределения частиц по размерам.

Каждая точка интегральной кривой (рис. 6.7) характеризует процентное содержание (поверхность, объем) частиц, обладающих размерами данного и больших радиусов (от r_{\max} до r_i). Например, Q_1 — это количество (поверхность, объем) всех частиц с $r \geq r_1$, а Q_2 — это общее количество частиц с $r \geq r_2$. Для фракции, содержащей частицы с размерами от r_1 до r_2 , процентное содержание равно $\Delta Q = Q_1 - Q_2$.

Дифференциальные кривые численного, поверхностного и

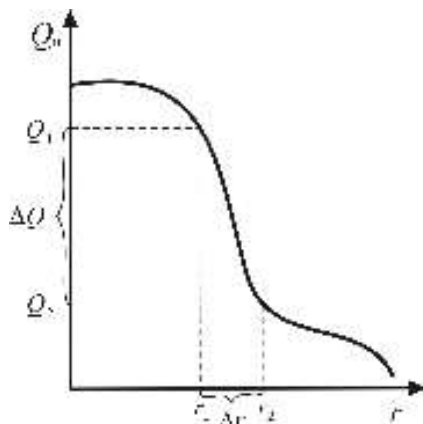


Рис. 6.7. Интегральная кривая численного распределения частиц по размерам

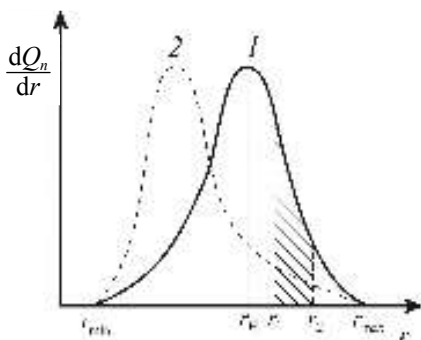


Рис. 6.8. Дифференциальная кривая численного распределения частиц по размерам

массового распределения, представляют собой зависимости плотности распределения частиц по размерам: $dQ_n/dr = f(r)$, $dQ_s/dr = f(r)$ и $dQ_m/dr = f(r)$. Для получения этих зависимостей графически дифференцируют интегральные кривые распределения. По форме дифференциальные кривые распределения часто являются статистическими кривыми распределения с одним максимумом, но могут быть и другими в зависимости от характера дисперсности исследуемой системы (рис. 6.8).

Максимум на дифференциальной кривой 1 соответствует наиболее вероятному размеру частиц r_n . Каждая точка этой кривой определяет в процентах от всего количества долю частиц, приходящуюся на частицы данного радиуса. Процентное содержание фракции частиц от r_1 до r_2 характеризуется площадью участка под кривой и ординатами соответствующих радиусов, а площадь под всей кривой соответствует количеству всех частиц в системе, принимаемой за 100 %. На кривой, кроме наивероятнейшего радиуса r_n , можно выделить еще два характерных для системы размера частиц: наименьший радиус r_{\min} и наибольший — r_{\max} , отвечающие крайним точкам дифференциальной кривой распределения (рис. 6.8). Чем меньше отличаются r_{\min} от r_{\max} , тем больше величина максимума и тем ближе система к монодисперсной. Для системы, характеризующейся кривой 2, диапазон размеров всех частиц, т. е. верхний и нижний размер частиц, одинаков с системой, отвечающей кривой 1. Однако во второй системе преобладают более мелкие частицы.

К гранулометрическим характеристикам дисперсной системы относятся также удельная поверхность $S_{уд}$ и удельное число частиц $N_{уд}$, которые рассчитываются по уравнениям:

$$S_{уд} = \frac{3}{\rho \cdot r_s}, \quad (6.33)$$

$$N_{уд} = \frac{3 \sum n_i}{4\pi \rho \sum n_i \cdot r_i^3}, \quad (6.34)$$

где ρ — плотность дисперсной фазы.

Зная значения средних радиусов r_s и r_m можно найти коэффициент или фактор формы частиц Ψ :

$$\Psi = \frac{r_m^2}{r_s^2}, \quad (6.35)$$

который характеризует степень отклонения частиц от сферической формы.

6.6. Лабораторная работа № 10

"ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ ЭМУЛЬСИЙ (СУСПЕНЗИЙ) МЕТОДОМ ОМ"

6.6.1. Содержание работы

1. Определить дисперсионный состав эмульсии (суспензии) методом оптической микроскопии.

2. Рассчитать гранулометрические характеристики эмульсии (суспензии): r_n ; r_s ; r_m ; k_n ; $S_{уд}$; $N_{уд}$; Ψ .

3. Построить интегральные и дифференциальные кривые численного, поверхностного и массового распределения частиц по размерам. Определить характерные размеры: r_{min} ; r_n ; r_{max} .

6.2.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов

Для выполнения работы пользуются оптическим микроскопом типа МБС-10, в окуляр которого вставлена микрометрическая сетка. Шкала сетки разбивает поле зрения на квадраты. Цена деления сетки зависит от кратности увеличения окуляра и объектива. Для некоторых сочетаний окуляра и объектива цена деления приведена в табл. 6.3. Каплю с образцом эмульсии или суспензии наносят на предметное стекло, помещают под объектив микроскопа и, перемещая тубус микроскопа по вертикали, добиваются наилучшей резкости изображения частиц. Для суспензий в качестве диаметра принимают наибольший размер проекции частицы на плоскость.

Таблица 6.3

Увеличение окуляра	Цена деления сетки при увеличении объектива				
x8	x7	x4	x2	x1	x0,6
	0,014	0,025	0,05	0,10	0,17

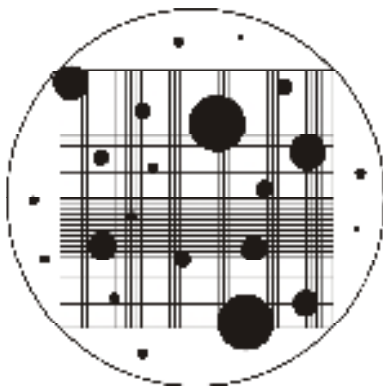


Рис. 6.9. Общий вид образца эмульсии в поле зрения микроскопа

Рассматривая образец с разными окулярами, выбирают такой, чтобы получить наилучшее для подсчета частиц увеличение. В поле зрения должно находиться от 20 до 40 частиц. Пользуясь микрометрической сеткой, подсчитывают число капель (частиц) по фракциям в данном поле зрения (рис. 6.9). Для получения достоверных результатов подсчет частиц следует проводить не менее 6 раз в разных местах данного препарата. Выбор нового поля зрения производят произвольным перемещением образца с помощью микрометрических винтов предметного столика.

Для каждой фракции рассчитывают средний радиус частиц:

$$r_i = \frac{x}{2} \cdot (m + 1/2), \quad (6.36)$$

где x – цена деления сетки (табл. 6.3);

m – целое число делений для данной фракции.

Результаты подсчета частиц записывают в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Размеры фракций	Подсчитанное число частиц						
	Поле 1	Поле 2	Поле 3	Поле 4	Поле 5	Поле 6	Всего n_i
($0 < d < 1$ дел)							
($1 < d < 2$ дел)							
($2 < d < 3$ дел)							
($3 < d < 4$ дел)							
($4 < d < 5$ дел)							

Дальнейшую обработку данных проводят в соответствии с табл. 6.5.

По данным табл. 6.5 и уравнениям (6.26) – (6.29), (6.33, 6.35) рассчитывают средние радиусы r_n , r_s , r_m , а также k_n , $S_{уд}$, $N_{уд}$, ψ . Затем рассчитывают интегральные $Q_n = f(r)$, $Q_s = f(r)$ и $Q_m = f(r)$ кри-

Таблица 6.5

Средний радиус фракции, r_i , м	Число частиц фракции, n_i	$n_i \cdot r_i$	$n_i \cdot r_i^2$	$n_i \cdot r_i^3$	$n_i \cdot r_i^4$
r_1					
r_2					
r_3					
	$\sum n_i$	$\sum n_i \cdot r_i$	$\sum n_i \cdot r_i^2$	$\sum n_i \cdot r_i^3$	$\sum n_i \cdot r_i^4$

вые распределения частиц по числу, поверхности и массе, а также дифференциальные $dQ_n/dr = f(r)$, $dQ_s/dr = f(r)$ и $dQ_m/dr = f(r)$. Исходные данные записывают в табл. 6.6–6.8. По результатам расчета строят интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам.

Таблица 6.6

$r_i \cdot 10^4, \text{м}$	$\Delta Q_n = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100 \%$	Содержание частиц, где $r \geq r_i$, Q_n , %	$\Delta Q_n / \Delta r$, % м
r_1	ΔQ_{n1}	$\Delta Q_{n1} + \Delta Q_{n2} + \dots + \Delta Q_{nk}$	$\Delta Q_{n1} / \Delta r$
r_2	ΔQ_{n2}	$\Delta Q_{n2} + \Delta Q_{n3} + \dots + \Delta Q_{nk}$	$\Delta Q_{n2} / \Delta r$
r_3	ΔQ_{n3}	$\Delta Q_{n3} + \Delta Q_{n4} + \dots + \Delta Q_{nk}$	$\Delta Q_{n3} / \Delta r$
r_4	ΔQ_{n4}	$\Delta Q_{n4} + \dots + \Delta Q_{nk}$	$\Delta Q_{n4} / \Delta r$
...
r_k	ΔQ_{nk}	ΔQ_{nk}	$\Delta Q_{nk} / \Delta r$

Таблица 6.7

$r_i \cdot 10^4, \text{м}$	$\Delta Q_s = \frac{n_i \cdot r_i^2}{\sum n_i \cdot r_i^2} \cdot 100 \%$	Содержание частиц, где $r \geq r_i$, Q_s , %	$\Delta Q_s / \Delta r$, % м
r_1	ΔQ_{s1}	$\Delta Q_{s1} + \Delta Q_{s2} + \dots + \Delta Q_{sk}$	$\Delta Q_{s1} / \Delta r$
r_2	ΔQ_{s2}	$\Delta Q_{s2} + \Delta Q_{s3} + \dots + \Delta Q_{sk}$	$\Delta Q_{s2} / \Delta r$
r_3	ΔQ_{s3}	$\Delta Q_{s3} + \Delta Q_{s4} + \dots + \Delta Q_{sk}$	$\Delta Q_{s3} / \Delta r$
r_4	ΔQ_{s4}	$\Delta Q_{s4} + \dots + \Delta Q_{sk}$	$\Delta Q_{s4} / \Delta r$
...
r_k	ΔQ_{sk}	ΔQ_{sk}	$\Delta Q_{sk} / \Delta r$

Таблица 6.8

$r_i \cdot 10^4, \text{м}$	$\Delta Q_m = \frac{n_i \cdot r_i^3}{\sum n_i \cdot r_i^3} \cdot 100 \%$	Содержание частиц, где $r \geq r_i$, Q_m , %	$\Delta Q_m / \Delta r$, % м
r_1	ΔQ_{m1}	$\Delta Q_{m1} + \Delta Q_{m2} + \dots + \Delta Q_{mk}$	$\Delta Q_{m1} / \Delta r$
r_2	ΔQ_{m2}	$\Delta Q_{m2} + \Delta Q_{m3} + \dots + \Delta Q_{mk}$	$\Delta Q_{m2} / \Delta r$
r_3	ΔQ_{m3}	$\Delta Q_{m3} + \Delta Q_{m4} + \dots + \Delta Q_{mk}$	$\Delta Q_{m3} / \Delta r$
r_4	ΔQ_{m4}	$\Delta Q_{m4} + \dots + \Delta Q_{mk}$	$\Delta Q_{m4} / \Delta r$
...
r_k	ΔQ_{mk}	ΔQ_{mk}	$\Delta Q_{mk} / \Delta r$

Обработку экспериментальных данных и построение графиков можно проводить с помощью ЭВМ, пользуясь разработанной программой.

Содержание отчета

В отчете кратко описывают методику проведения эксперимента. Подробно описывают все расчеты, заполняют таблицы и строят графики.

Перечень таблиц и графиков к отчету:

1. Таблицы экспериментальных и расчетных данных (6.4–6.8).
2. Графики $Q_n = f(r)$, $Q_s = f(r)$, $Q_m = f(r)$, $dQ_n/dr = f(r)$, $dQ_s/dr = f(r)$ и $dQ_m/dr = f(r)$.
3. Расчет величин r_n , r_s , r_m , k_n , $S_{уд}$, $N_{уд}$, ψ .

6.6.3. Перечень контрольных вопросов

1. Как характеризуется распределение частиц дисперсной фазы по размерам? Какие системы называются монодисперсными и полидисперсными?
2. Какие существуют методы дисперсионного анализа и в чем их суть?
3. Какую информацию о дисперсной системе дают интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по размерам?
4. Что включает в себя понятие гранулометрические характеристики системы?

5. Что называется коэффициентом полидисперсности? Как меняется его величина при переходе от монодисперсной системы к полидисперсной?

6. В каких пределах изменяется величина коэффициента полидисперсности?

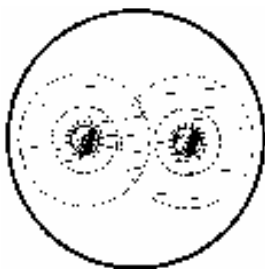
7. Как изменяется величина $S_{уд}$ и $N_{уд}$, если увеличить размеры частиц в системе?

8. В чем состоит метод оптической микроскопии (ОМ)?

9. Какие способы усреднения используются в методе ОМ для нахождения средних размеров частиц?

10. Как рассчитывается коэффициент (фактор) формы для частиц суспензии?

11. Чему равно минимальное значение фактора формы?



В отличие от молекулярных систем, не имеющих поверхности раздела, большинство дисперсных систем, как известно, являются термодинамически неустойчивыми. Это связано с тем, что они обладают развитой поверхностью раздела и, следовательно, имеют большой избыток свободной поверхностной энергии. Поэтому они стремятся самопроизвольно уменьшить поверхностную энергию путем снижения, например, дисперсности или поверхности раздела при слипании частиц. Проблема устойчивости дисперсных систем является одной из важнейших в науке о дисперсных системах. Требования к устойчивости дисперсной системы могут быть различными. Часто задачей технологов в самых различных отраслях промышленности является обеспечение предельно высокой устойчивости дисперсных систем (при получении покрытий, связующих материалов, аэрозольных препаратов). В других случаях она нежелательна и требуется ликвидация их устойчивости (получение осадков, образование структур в материалах, разрушение кислотных туманов, очистка сточных вод). Иногда нужно обеспечить оптимальный уровень устойчивости. Можно считать, что устойчивость является проблемой "жизни и смерти" дисперсной системы, и она должна быть управляемой. Для выяснения причин устойчивости необходимо ввести понятие о двух видах устойчивости, характерных для дисперсных систем.

7.1. ДВА ВИДА УСТОЙЧИВОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Под *устойчивостью* вообще понимается постоянство во времени свойств системы, которые обеспечиваются степенью дисперсности системы и распределением в ней частиц по размерам. Для

дисперсных систем характерно проявление двух видов устойчивости – *седиментационной* и *агрегативной*.

Седиментационная (кинетическая) устойчивость – это способность системы противостоять осаждению частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести (седиментации). Она находится в зависимости от размеров частиц в системе, осаждению которых противодействуют силы диффузии, а устойчивость к осаждению определяется соотношением сил диффузии и сил тяжести в системе.

Схему потери системой седиментационной устойчивости можно представить очень просто (рис. 7.1).

Грубодисперсные системы являются седиментационно неустойчивыми, так как в них силы тяжести велики по сравнению с силами диффузии. Для *высокодисперсных* систем характерно равномерное распределение частиц по всему объему длительное время, т. е. они устойчивы к седиментации. В них соотношение сил тяжести и сил диффузии противоположное.

Агрегативная устойчивость – это способность системы противодействовать укрупнению частиц дисперсной фазы. Агрегативная устойчивость обусловлена термодинамическими и кинетическими факторами. Термодинамические факторы связаны с величиной удельной поверхностной энергии σ и энтропией в системе, а кинетические влияют на скорость столкновения частиц и зависят от вязкости и плотности дисперсионной среды. Оба вида устойчивости (агрегативная и седиментационная) определяют срок хранения и качество многих веществ и материалов, в том числе и пищевых продуктов (соки, молочные продукты, майонез и т. д.).

Схема потери системой агрегативной устойчивости представлена на рис. 7.2.



Рис. 7.1. Схема потери дисперсной системой седиментационной устойчивости

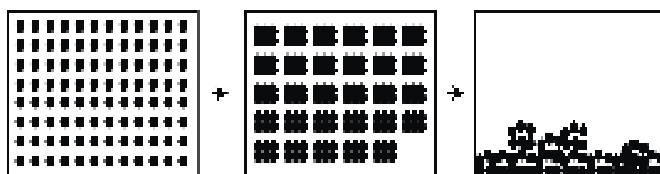


Рис 7.2. Схема потери дисперсной системой агрегативной устойчивости

Большинство как грубо, так и высокодисперсных систем являются агрегативно неустойчивыми. Они не могут существовать без наличия в системе стабилизатора. Однако это относится лишь к *лиофобным* системам, которые характеризуются слабым взаимодействием дисперсной фазы с дисперсионной средой и, следовательно, большими значениями межфазного поверхностного натяжения. Агрегативная (термодинамическая) неустойчивость является основным свойством *лиофобных* дисперсных систем. Таковыми являются большинство рассматриваемых дисперсных систем.

Процесс слипания частиц с последующим расслоением системы на две фазы называется *коагуляцией*, но само понятие коагуляции шире и требует отдельного рассмотрения. Термодинамически устойчивыми к агрегации могут быть *лиофильные* системы. Они обладают малым значением межфазной поверхностной энергии, и для них характерно самопроизвольное образование (о *лиофильных* системах см. главу 8).

7.2. ПОНЯТИЕ КОАГУЛЯЦИИ

Коагуляция в широком смысле включает в себя все процессы, идущие в результате потери системой агрегативной устойчивости. Она может закончиться как *разрушением* системы, так и образованием в ней структур – *структурообразованием*. Общую схему коагуляции как общего процесса потери системой агрегативной устойчивости, связанной с уменьшением свободной поверхностной энергии G_s , можно представить в виде схемы (рис. 7.3).

Высокодисперсная система может быть получена в результате конденсации из истинного раствора и является устойчивой к седиментации, но агрегативно неустойчива. Полученная дисперсная система может быть разрушена путем агрегирования до макрочастиц, или, в зависимости от условий, подвержена структурообразованию (часто желательному и полезному процессу). Обычно структурообразование протекает в системах при больших концентрациях дисперсной фазы и является важнейшим проявлением процесса коагуляции. Оба эти процесса: *разрушение* и *структурообразование* протекают в две стадии.

Первая стадия состоит в сближении частиц дисперсной фазы и фиксации их на некоторых расстояниях. Такие агрегаты называются *флокулами*, а сам процесс – *флокуляцией*. Аналогичный процесс в структурообразовании называется *коагуляционным структурообразованием*. Эта стадия обратима, обратный процесс

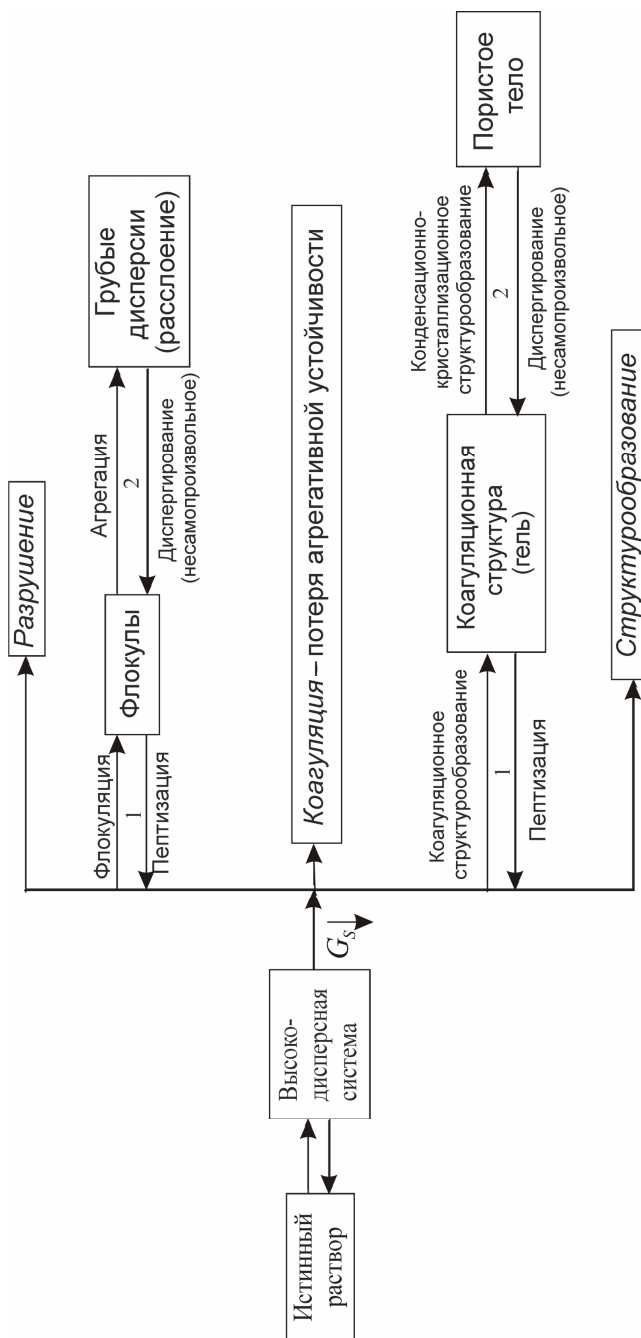


Рис. 7.3. Схема потери дисперсной системой агрегативной устойчивости

носит название *пептизации* и может протекать самопроизвольно, под влиянием ряда факторов.

Коагуляционные структуры характеризуются повышенной вязкостью и пластичностью, они обладают *тиксотропными* свойствами, т. е. способностью восстанавливать структуру после механического воздействия. Однако они не прочные, так как образованы за счет ван-дер-ваальсовских сил взаимодействия.

Вторая стадия является более глубоким процессом, который ведет к разрушению прослоек дисперсионной среды и образованию непосредственного контакта между частицами дисперсной фазы. В системах образуются жесткие агрегаты из твердых частиц, а для систем с жидкими и газообразными фазами происходит процесс полного слияния частиц – *коалесценция*.

В структурообразовании из подвижных коагуляционных структур (гелей) при удалении прослоек дисперсионной среды образуются жесткие *конденсационные* структуры, или *конденсационно-кристаллизационные* структуры, представляющие из себя связно-дисперсные системы. Этот процесс носит название *синерезиса*. Обратный процесс – превращение в свободнодисперсную систему – возможен, если вновь затратить работу на разрушение системы, то есть путем *несамопроизвольного диспергирования*. Конденсационные структуры образуются за счет химических связей и обладают упругими, но хрупкими свойствами. Под действием нагрузки они разрушаются (подробнее о структурообразовании см. главу 9).

7.3. ФАКТОРЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Большинство дисперсных систем, которые являются агрегативно неустойчивыми, могут сохранять устойчивость достаточно долго. В таких системах действуют факторы, способствующие их стабилизации.

В общем случае между двумя поверхностями, по Б. В. Дерягину, действует так называемое *расклинивающее давление*, которое является суммарным параметром, учитывающим силы притяжения (*отрицательное расклинивающее давление*) и силы отталкивания (*положительное расклинивающее давление*). Возникновение положительной составляющей расклинивающего давления обеспечивает стабилизацию системы.

Различают следующие *факторы стабилизации* дисперсных систем, обеспечивающие системе положительное расклинивающее давление. Они являются составляющими этого давления.

Электростатический фактор связан с адсорбцией ионов на поверхности частиц и образованием ДЭС в присутствии электролита-стабилизатора, что приводит при их сближении к взаимному отталкиванию. Этот фактор усиливается с ростом потенциала поверхности и толщины ДЭС. Возникновение ДЭС возможно также при образовании адсорбционных слоев из ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ), ориентированных определенным образом на поверхности. Электростатический фактор характерен для систем с полярными, особенно водными дисперсионными средами, создающими условия для диссоциации. Однако данный фактор стабилизации может появиться и в иных средах по другим причинам. Так, частицы пыли и дыма приобретают заряд статического электричества в результате трения, или адсорбции ионов, возникающих при ионизации воздуха. Образование ДЭС приводит не только к появлению зарядов на поверхности частиц, но и снижению при этом поверхностного натяжения на границе раздела фаз, что способствует стабилизации системы. Поэтому этот фактор можно считать *термодинамическим*.

Адсорбционно-сольватный фактор появляется в результате взаимодействия частиц со средой. На поверхности частиц возникают сольватные слои, которые при их сближении препятствуют коагуляции. Механические свойства этих слоев в очень тонких пленках изменяются и приобретают свойства, присущие твердому телу, что оказывает расклинивающее действие на систему. Такие системы малочувствительны к действию электролитов. Проявляется этот фактор в основном в лиофильных системах. Для дисперсных систем, в которых частицы имеют лиофобную поверхность, образование сольватных слоев не характерно. Для них применяют стабилизаторы – ПАВ, способствующие лиофилизации системы. Если полярные группы ПАВ обращены в воду, то гидрофильность частиц, а, следовательно, их устойчивость повышается. Если же в воду обращены радикалы, то они будут стремиться к взаимному соединению. Поскольку при адсорбции молекул стабилизатора и молекул дисперсионной среды снижается поверхностное натяжение, данный фактор также носит *термодинамический* характер.

Энтропийный фактор связан со стремлением частиц к равномерному распределению по объему. В большом объеме частицы дисперсной фазы, стремятся равномерно распределиться по объему и удаляются друг от друга. При этом снижается вероятность их столкновения, а, следовательно, и агрегация. Это является одной из причин агрегативной устойчивости пылей и туманов.

Однако небольшие размеры частиц и малая вязкость среды благоприятствуют увеличению скорости движения и повышению вероятности столкновения. С уменьшением объема возрастает вероятность столкновения частиц, и действие фактора снижается.

Структурно-механический фактор, заключающийся в образовании механически прочных адсорбционных слоев, мешает слипанию частиц при их сближении. Эти слои образуются при адсорбции длинноцепочечных ПАВ и ВМС. Высокие прочностные характеристики таких слоев приобретаются при образовании структур, благодаря переплетению цепей ВМС и ПАВ, а иногда даже в результате протекания процессов полимеризации и поликонденсации. Такие слои обнаруживают сопротивляемость к вытеснению и снижают взаимодействие частиц. Кроме того, макромолекулы, обладающие полярными группами, могут обеспечить частицы зарядом, что приводит к повышению устойчивости всей системы. Данный фактор носит как *термодинамический*, так и *кинетический* характер. Это связано со снижением поверхностного натяжения при адсорбции, а также с разрушением и скоростью вытекания высоковязкой структурированной прослойки между частицами при их сближении.

Иногда кинетику вытекания дисперсионной среды и других прослоек выделяют как отдельный *гидродинамический фактор*. Чаще всего он входит в общее понятие структурно-механического фактора, который является универсальным для стабилизации большинства дисперсных систем. Структурно-механический фактор играет решающую роль для стабилизации эмульсий и пен. Например, в природных пенах стабилизаторами (эмульгаторами) являются белки. Яичным белком стабилизированы пищевые эмульсии – майонез, маргарин и др. Для технических эмульсий (лаки, краски) применяют мыла различного происхождения. Структурообразующие добавки лишь в определенных количествах увеличивают устойчивость, добавка же в иных дозах, наоборот, может вызывать коагуляцию. Так, например, молекулы желатина способны эффективно защищать частицы от слипания, образуя двухмерные структуры с низким значением поверхностного натяжения и повышенными механическими свойствами. Однако желатин может выступать и как флокулянт, способствующий агрегации и осаждению частиц.

Каждому фактору стабилизации подбирают метод его нейтрализации. Например, электростатический фактор чувствителен к введению электролитов.

7.4. КОАГУЛЯЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ. ЭМПИРИЧЕСКИЕ ПРАВИЛА КОАГУЛЯЦИИ

Относительная агрегативная устойчивость дисперсных систем может быть нарушена под влиянием различных факторов (времени, температуры, света, механических воздействий и так далее). Наиболее важным и эффективным является действие электролитов. Способность дисперсных систем коагулировать под влиянием электролитов была отмечена давно. В 1900 г. Шульц и Гарди установили, что коагулирующим действием обладают не все ионы электролита, а только те, которые несут заряд, противоположный по знаку заряду коллоидной частицы. Таким образом, для дисперсных систем с *отрицательно* заряженными частицами коагулирующими ионами являются *катионы*, а с *положительными* частицами – *анионы*.

Было также установлено, что для начала коагуляции необходимо превысить некоторую концентрацию вводимого электролита. Системы, в которых частицы заряжены, то есть имеют двойные электрические слои, могут быть скоагулированы электролитами в количестве, зависящем от природы электролита. Эта коагулирующая концентрация получила название *порога коагуляции*.

Порог коагуляции γ представляет собой минимальное количество электролита, необходимое для начала явной и быстрой коагуляции.

Начало коагуляции визуально можно определить по появлению мутности системы. Шульц и Гарди установили, что *коагулирующая сила иона тем больше, чем выше его заряд*. Было найдено, что эмпирические пороги коагуляции связаны с зарядом коагулирующего иона соотношением:

$$\gamma = \frac{K}{Z^6}, \quad (7.1)$$

где Z – заряд коагулирующего иона;

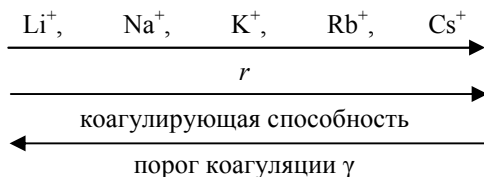
K – константа.

В некоторых случаях порог коагуляции определяется эмпирическим правилом Эйлера–Корфа, в котором показатель степени при Z уменьшается до 2:

$$\gamma = \frac{K'}{Z^2}. \quad (7.2)$$

Иногда экспериментальные данные не подчиняются ни правилу Шульца–Гарди, ни правилу Эйлера–Корфа, а зависимость порога коагуляции от заряда коагулирующего иона оказывается промежуточной.

При экспериментальном изучении коагуляции было также показано, что у ионов *одинакового заряда порог коагуляции снижается с увеличением радиуса ионов*. Ионы, расположенные в порядке возрастания радиусов и, следовательно, их коагулирующей способности, образуют *лиотропный ряд*:



Этот вывод находится в соответствии с адсорбционной способностью и размерами радиусов гидратированных ионов в лиотропных рядах (подглава 4.2).

7.5. ТЕОРИЯ УСТОЙЧИВОСТИ И КОАГУЛЯЦИИ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

По мере накопления экспериментальных данных, по-разному объяснялась коагуляция дисперсных систем электролитами. Создавались различные теории коагуляции, но ранее они были односторонними и связывали процесс коагуляции с действием какого-то одного фактора. Так, в *электростатической* теории, предложенной Мюллером, коагуляция объяснялась сжатием ДЭС и достижением критического значения ξ -потенциала. По *адсорбционной* теории Фрейндлиха процесс коагуляции объяснялся только адсорбцией ионов на поверхности частиц и снижением при этом полного и электрокинетического потенциала. Эти подходы объединила теория Б. В. Дерягина или теория ДЛФО (Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека), которая получила широкое распространение для объяснения устойчивости и коагуляции дисперсных систем электролитами.

В теории ДЛФО принимается, что устойчивость дисперсных систем обеспечивается только электростатическим фактором стабилизации. В реальных условиях наблюдается действие различных факторов одновременно, или преобладание одного из них. Впоследствии теория была дополнена включением в нее и сил отталкивания иной природы.

Согласно этой теории, устойчивость или неустойчивость дисперсной системы определяется балансом сил, действующих неза-

висимо между ее отдельными частицами. Такими силами являются силы молекулярного притяжения частиц и силы электростатического отталкивания их двойных электрических слоев. Общая энергия U взаимодействия частиц определяется по формуле

$$U = U_{\text{пр}} + U_{\text{от}}. \quad (7.3)$$

Энергию притяжения принято считать отрицательной. Она обусловлена стремлением системы к уменьшению поверхностной энергии, и природа сил притяжения связана с силами Ван-дер-Ваальса. Из них наиболее существенными являются дисперсионные взаимодействия. Расчет этих сил в предположении аддитивности для всех взаимодействий был выполнен в теории Лондона–Гамакера. На основании этой теории для энергии притяжения плоских поверхностей в вакууме было получено соотношение:

$$U_{\text{пр}} = -\frac{A}{12\pi \cdot h^2}, \quad (7.4)$$

где A – постоянная ван-дер-ваальсовских сил притяжения, учитывающая природу взаимодействующих частиц (константа Гамакера), равная $\sim 10^{-20}$ Дж;

h – расстояние между частицами.

Силы притяжения между частицами при наличии среды уменьшаются и уменьшается константа Гамакера, она заменяется на константу A^* ($A^* < A$):

$$U_{\text{пр}} = -\frac{A^*}{12\pi \cdot h^2}, \quad (7.5)$$

где A^* – константа Гамакера, учитывающая диэлектрическую проницаемость среды.

Силами отталкивания в дисперсных системах, в основном, являются электростатические силы, которые действуют не по закону Кулона. Это объясняется тем, что мицелла представляет собой электронейтральное образование и взаимодействия между ними не наблюдается. Оно может возникать только в том случае, когда диффузные части ДЭС перекрываются при взаимодействии частиц. В результате перекрытия возникает отталкивание между противоионами, что приводит к перераспределению зарядов и потенциала в системе и, следовательно, изменению энергии.

Если расстояние между ядрами мицелл $h \geq 2\lambda$, то есть больше толщины ДЭС обеих мицелл, то потенциал между ними φ_h имеет нулевое значение ($\varphi_h = 0$). Когда $h < 2\lambda$, то $\varphi_h \neq 0$ (рис. 7.4). Если допустить, что при сближении поверхностей не нарушается принцип суперпозиции, то $\varphi_h = 2\varphi_{x=h}$. Наличие в растворе потенциала

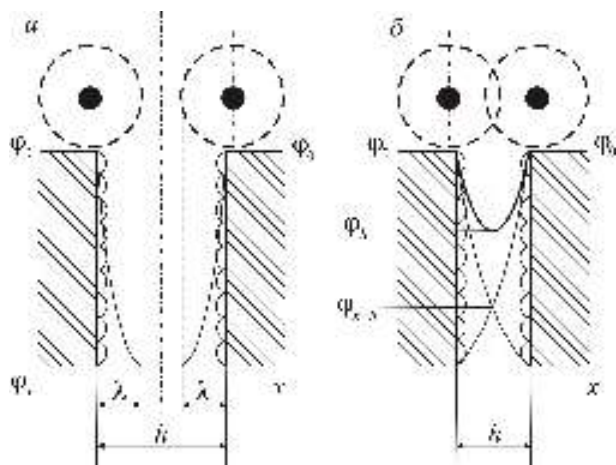


Рис. 7.4. Схема электростатического взаимодействия на больших (а) и малых (б) расстояниях между частицами

того же знака, что и на поверхности, приводит к взаимному отталкиванию частиц. В данном рассмотрении используется понятие "дебаевской" толщины ДЭС $\lambda = \chi^{-1}$.

Расчет энергии электростатического отталкивания был осуществлен в теории ДЛФО на основании общих положений теории растворов и статистической физики и для области низких потенциалов имеет вид:

$$U_{\text{от}} = 2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot \psi'^2 \cdot e^{-\chi h},$$

или

$$U_{\text{от}} = B \exp(-\chi h), \quad (7.6)$$

где χ — величина, обратная эффективной толщине ДЭС;

ψ' — потенциал диффузной части ДЭС;

χh — расстояние, выраженное в толщинах ДЭС;

B — константа отталкивания.

Энергия отталкивания считается положительной, так как способствует устойчивости дисперсной системы. Она убывает с увеличением расстояния h не только для малых, но и, как было показано в теории ДЛФО, для больших потенциалов поверхности.

Подставляя (7.4) и (7.6) в (7.3), получим изменение суммарной энергии двух одинаковых мицелл при сближении с учетом только электростатической составляющей энергии отталкивания:

$$U = \frac{A^*}{12\pi \cdot h^2} + B \exp(-\chi h). \quad (7.7)$$

Как следует из уравнения (7.7), отрицательная энергия притяжения уменьшается по степенному закону ($\sim 1/h^2$), а положительная энергия отталкивания уменьшается по экспоненциальному закону [$\sim \exp(-\chi h)$].

7.6. ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КРИВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ

Взаимодействие двух частиц дисперсной фазы принято характеризовать с помощью потенциальных кривых – зависимостей суммарной энергии взаимодействия от расстояния, построенных в соответствии с уравнениями (7.5), (7.6) и (7.7). Рассмотрим основные виды потенциальных кривых.

Представим на рис. 7.5 кривые: энергии притяжения $U_{\text{пр}}$ – (1), отталкивания $U_{\text{от}}$ – (2) и суммарной энергии взаимодействия U – (3), полученной сложением кривых 1 и 2. Полная энергия системы зависит от условий ее существования и меняет свой знак в зависимости от расстояния между частицами h . Наиболее типичная зависимость имеет вид кривой 3. На ней можно выделить 3 участка.

На малых (участок OA) и на больших расстояниях (участок BC) между частицами преобладают силы притяжения ($U < 0$), а на средних – силы отталкивания ($U > 0$). Отрицательная величина общей энергии системы в *первичном минимуме* на участке OA соответствует непосредственному слипанию частиц. Система с частицами на малых расстояниях коагулирует в результате ближнего взаимодействия. Осадки получаются плотными и необратимыми, так как энергия притяжения намного превышает энергию отталкивания. *Вторичный минимум* на участке BC отвечает притяжению частиц через прослойку среды. Возникает взаимодействие на дальних расстояниях, и осадки получают рыхлыми и обратимыми, так как минимум не глубокий. Для системы с частицами на таком расстоянии будет характерно явление *пептизации*.

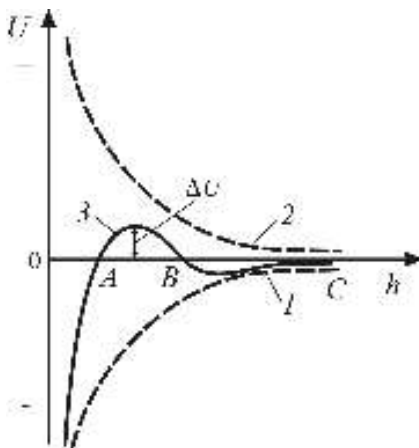


Рис. 7.5. Потенциальные кривые взаимодействия частиц

Второму минимуму соответствует явление *флуккулации*, или

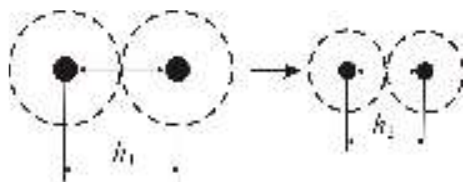


Рис. 7.6. Схема влияния электролита на коагуляцию

образование *коагуляционных структур*. Непосредственный контакт между частицами и образование *конденсационно-кристаллизационных структур*, или *грубых дисперсий* происходит на расстояниях, соответствующих *первому* минимуму.

Средние расстояния (участок *AB*) характеризуются потенциальным барьером ΔU , препятствующим слипанию частиц (ΔU — это энергия активации процесса коагуляции). Система на средних расстояниях будет *агрегативно устойчива*. Нарушить эту относительную устойчивость можно двумя путями. Повышение кинетической энергии частиц в системе приводит к увеличению числа столкновений между ними. Если энергия быстрых частиц превысит потенциальный барьер, то частицы могут слипнуться. Именно поэтому повышение температуры может привести к коагуляции системы. Потенциальный барьер может быть уменьшен при добавлении в систему электролитов. Это связано с тем, что добавление электролитов в систему приводит к перестройке ДЭС и способствует сжатию диффузной части ДЭС, в результате чего частицы подходят друг к другу на меньшие расстояния, где усиливаются силы притяжения (рис. 7.6).

Если электролита введено в том количестве, что небольшой барьер отталкивания сохраняется, то в системе протекает так называемая *медленная коагуляция*, когда не все сталкивающиеся частицы коагулируют. При полном исчезновении энергетического барьера имеет место *быстрая коагуляция*, когда каждое столкновение

частиц приводит к коагуляции. Скорость быстрой коагуляции v не зависит от количества вводимого электролита, а скорость медленной — зависит. Различие между быстрой и медленной коагуляцией становится понятным при рассмотрении зависимости между скоростью коагуляции v и концентрацией добавляемого электролита в систему $C_{эл}$ (рис. 7.7). Из рисунка

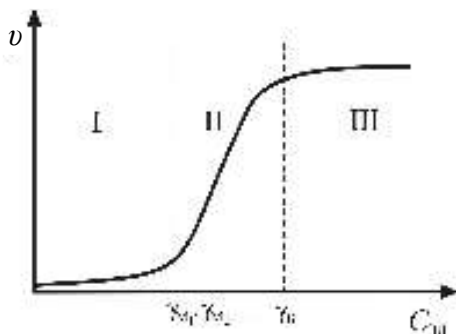


Рис. 7.7. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита

ка видно, что при небольших количествах электролита скорость коагуляции близка к нулю (участок I). Затем скорость начинает расти при увеличении количества электролита (участок II). Коагуляция на этом участке является *медленной* и зависит от концентрации электролита. На участке III скорость достигает своего максимального значения, и дальнейшее добавление электролита на нее не влияет. Такая коагуляция называется *быстрой* и соответствует полному исчезновению потенциального барьера коагуляции ΔU (рис. 7.5), то есть частицы лишены стабилизирующих факторов, а скорость определяется броуновским движением. Начало участка III отвечает порогу быстрой коагуляции γ_6 . На участке II различные количества электролита соответствуют различной степени снижения потенциального барьера ΔU и отвечают различным величинам порогов медленной коагуляции $\gamma_{m1}, \gamma_{m2} \dots$

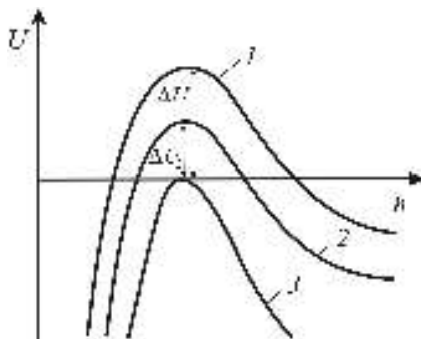


Рис. 7.8. Потенциальные кривые взаимодействия частиц для систем с разной степенью агрегативной устойчивости

Положение максимума на потенциальных кривых (рис. 7.8) при увеличении количества электролита смещается в сторону меньших расстояний по сравнению с исходной кривой 1 с энергетическим барьером ΔU_1 . Если концентрация электролита $C_{эл} < \gamma_6$, то имеем кривую 2, которая характеризуется наличием меньшего потенциального барьера ΔU_2 . Если электролита введено в количестве, равном порогу быстрой коагуляции $C_{эл} = \gamma_6$, то силы притяжения уравновешивают силы отталкивания (кривая 3) и энергетический барьер снижается до нуля.

Порогу быстрой коагуляции, который является характеристикой коагулирующей способности электролита, на основании теории ДЛФО можно дать более строгое определение:

порог быстрой коагуляции — это количество электролита, необходимое для снижения энергетического барьера до нуля.

7.7. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ И НЕЙТРАЛИЗАЦИОННАЯ КОАГУЛЯЦИЯ

В зависимости от механизма сжатия ДЭС, различают два механизма коагуляции. Критериями полной потери агрегативной устойчивости системы (рис. 7.8, кривая 3), могут служить уравнения:

$$\begin{cases} U = -\frac{A^*}{12\pi \cdot h^2} + B \exp(-\chi h) = 0; \\ \frac{dU}{dh} = 0, \end{cases} \quad (7.8)$$

решение которых при определенных расстояниях и потенциалах дают значения порога быстрой коагуляции γ для двух случаев коагуляции – *концентрационной* и *нейтрализационной*.

Концентрационная коагуляция наблюдается при *больших* зарядах поверхности, когда $\phi_0 \geq 100$ мВ, и проводится она в основном *индифферентными* электролитами. Эти электролиты способствуют сжатию диффузной части ДЭС ($\lambda_2 < \lambda_1$) и снижению ξ -потенциала ($\xi_2 < \xi_1$), но не изменяют полный потенциал ϕ_0 (рис. 7.9). Решение критериев (7.8) при больших потенциалах поверхности позволяет получить выражение для критического параметра Дебая χ и критической концентрации электролита $C_{кр}$ или порога коагуляции γ в этих условиях:

$$C_{кр} = \gamma = \frac{B^* \varepsilon (K_B T)^5}{A^{*2} e^6 Z^6}, \quad (7.9)$$

где B^* – константа;

ε – диэлектрическая постоянная;

K_B – константа Больцмана;

T – абсолютная температура;

A^* – константа Гамакера;

e – заряд электрона;

Z – заряд коагулирующего иона.

Уравнение (7.9) хорошо описывает зависимость порога коагуляции от заряда противоиона для сильно заряженных поверхностей и соответствует эмпирическому правилу Шульца–Гарди (7.1), которое, в свою очередь, получило теоретическое обоснование в теории ДЛФО.

Сравнивая (7.9) и (7.1), можно получить расшифровку постоянной Шульца–Гарди:

$$K = \frac{B^* \cdot \varepsilon \cdot (K_B \cdot T)^5}{A^{*2} e^6}. \quad (7.10)$$

В уравнение (7.9) не входит потенциал поверхности, следовательно, порог коагуляции в этих условиях не зависит от потенциала. Таким образом, правило Шульца–Гарди справедливо в случае концентрационной коагуляции.

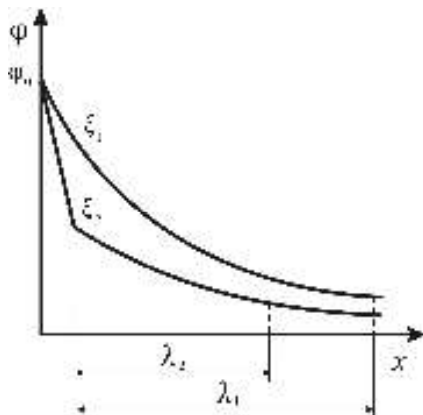


Рис. 7.9. Строение ДЭС при концентрационной коагуляции

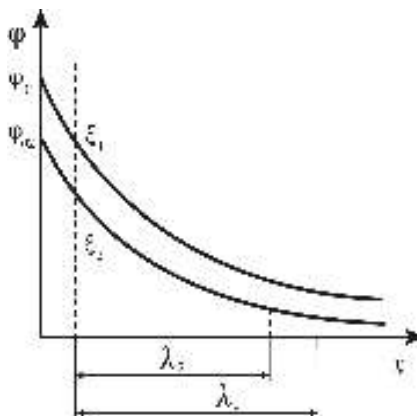


Рис. 7.10. Строение ДЭС при нейтрализационной коагуляции

Нейтрализационная коагуляция происходит при *малых* потенциалах поверхности ($\varphi_0 \leq 100$ мВ) под действием *неиндифферентных*, то есть родственных электролитов. Особенно эффективны электролиты, содержащие ионы большого заряда и большого радиуса, то есть хорошо адсорбирующиеся. При введении таких электролитов идет частичная нейтрализация полного потенциала поверхности при адсорбции противоионов, что приводит к снижению не только φ_0 , но и ψ' и ξ -потенциалов, а также к сжатию диффузной части ДЭС ($\lambda_2 < \lambda_1$) (рис. 7.10).

Решение критериев устойчивости (7.8) при $\varphi_0 \leq 100$ мВ позволяет найти выражение для порога коагуляции:

$$C_{\text{кр}} = \gamma = K'' \cdot \frac{\xi^4}{Z^2}. \quad (7.11)$$

Из (7.11) следует, что в случае нейтрализационной коагуляции, в отличие от концентрационной, критическая концентрация зависит от ξ (ψ')-потенциала и, следовательно, от полного потенциала поверхности. Чем выше потенциал, тем сильнее действие электролитов на коагуляцию. Из уравнения (7.11) также следует, что при малых φ_0 порог коагуляции обратно пропорционален Z^2 коагулирующего иона, то есть, по сравнению с концентрационной коагуляцией, показатель степени падает. Этот случай соответствует эмпирическому правилу Эйлера–Корфа (7.2), которое оказывается справедливым для слабо заряженных поверхностей ($K' = K'' \cdot \xi^4$).

В реальных системах одновременно могут действовать оба механизма коагуляции, поэтому зависимость порога коагуляции от заряда коагулирующего иона оказывается промежуточной. Такие расхождения могут быть вызваны также *особыми явлениями* при коагуляции.

7.8. ОСОБЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ КОАГУЛЯЦИИ

7.8.1. Явление неправильных рядов

Коагулирующая сила ионов в значительной степени зависит не только от заряда и радиуса коагулирующих ионов, но и от их специфической (неэлектростатической) адсорбции. Кроме того, многовалентные ионы могут вызвать перезарядку поверхности и привести к чередованию зон устойчивого и неустойчивого состояния системы. Это явление получило название *явления неправильных рядов*. Оно состоит в том, что при добавлении электролита вначале наблюдается устойчивость золя, а затем, в определенном интервале концентраций – коагуляция. Далее – вновь устойчивость, и, наконец, при избытке электролита – опять коагуляция. Это объясняется тем, что многовалентные ионы (Fe^{+3} , Al^{3+} , Th^{4+}) перезаряжают частицы и переводят систему из неустойчивого в устойчивое состояние. При избыточных количествах эти ионы окончательно коагулируют дисперсную систему. Например, при введении электролита AlCl_3 в золь сернистого мышьяка, имеющего первоначально отрицательный заряд, может произойти перезарядка поверхности, и зависимость изменения ζ -потенциала системы от количества вводимого электролита будет иметь вид, представленный на рис.7. 11.

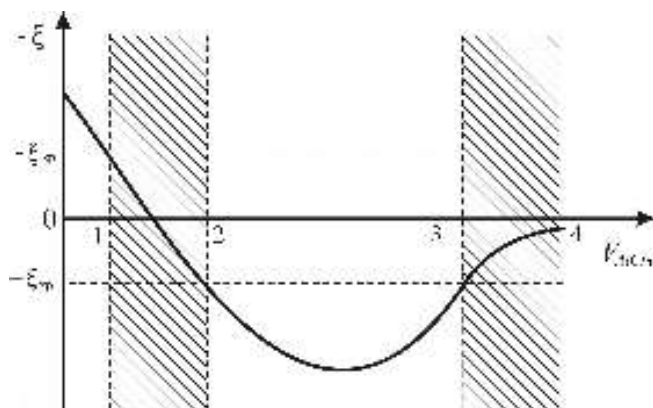


Рис. 7.11. Иллюстрация явления неправильных рядов

На рисунке можно выделить две зоны устойчивого (0–1 и 2–3) состояния и две (заштрихованные) зоны коагуляции (1–2 и 3–4). В зоне 0–1 электролита добавлено недостаточно, поэтому в системе наблюдается устойчивое состояние. В зоне 1–2 электролита добавлено достаточно для снижения ξ -потенциала до критического значения и ниже. Происходит коагуляция. Далее начинается перезарядка поверхности, и ξ -потенциал приобретает противоположное значение. При достижении $\xi > +\xi_{кр}$ вновь наступает устойчивое состояние (участок 2–3). На участке 3–4 вновь начинается коагуляция системы по схеме концентрационной коагуляции. В отличие от участка 1–2, где коагуляция идет ионами Al^{3+} , в зоне 3–4 коагуляция проводится ионами Cl^- , так как заряд частиц стал положительным.

7.8.2. Коагуляция смесью электролитов

В промышленных условиях для коагуляции используют не один электролит, а смесь нескольких электролитов. Кроме того, при введении электролита в систему, которая уже содержит электролит, например, в качестве стабилизатора, коагуляция проводится под действием смеси двух или нескольких электролитов.

Коагулирующее действие смесью двух электролитов часто бывает неаддитивным. Иногда требуется электролита в смеси больше, чем одного из них. Такое явление называется *антагонизмом*. Если же смесь электролитов эффективнее одного электролита, то проявляется явление *синергизма*. При аддитивном действии электролиты коагулируют как бы независимо друг от друга. Когда наблюдается антагонизм электролитов, то они как бы препятствуют друг другу. Синергетическим действием обладают электролиты, способствующие друг другу. Их в смеси требуется меньше, чем каждого в отдельности. Синергизм электролитов широко используют на практике для коагуляции больших количеств дисперсных систем.

Для характеристики смеси двух электролитов удобно пользоваться графиком зависимости

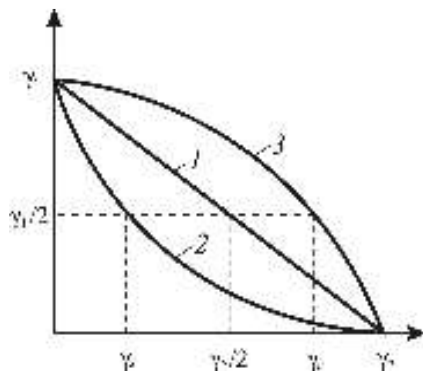


Рис. 7.12. Характеристика коагуляции смесью двух электролитов при их аддитивном (1), синергетическом (2) и антагонистическом (3) действии

порога коагуляции γ_1 от порога коагуляции другого γ_2 . При аддитивности действия зависимость $\gamma_1 - \gamma_2$ линейна (рис. 7.12, кривая 1), то есть, если одного электролита берется в количестве $\gamma_1/2$, то второго нужно в количестве $\gamma_2/2$. Синергизм характеризуется кривой 2, то есть, если первый электролит берется в количестве $\gamma_1/2$, то второй – в количестве $\gamma_s < \gamma_2/2$. Антагонизму электролитов отвечает кривая 3. Из нее видно, что если для первого электролита нужно $\gamma_1/2$, то для второго – $\gamma_a > \gamma_2/2$.

7.9. ПРИМЕНЕНИЕ КОАГУЛЯНТОВ И ФЛОКУЛЯНТОВ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Явление коагуляции тесно связано с проблемой удаления из водных сред различных загрязнений.

В основе многих методов очистки от высокодисперсных, седиментационно устойчивых загрязнений лежит явление потери системой *агрегативной устойчивости* путем объединения частиц под влиянием специально вводимых реагентов: *коагулянтов и флокулянтов*. Это укрупнение частиц приводит, в свою очередь, к потере *седиментационной устойчивости* системы и образованию осадков.

В настоящее время подбор реагентов для коагуляции основывается преимущественно на эмпирических исследованиях. Чаще всего коагулирование загрязнений воды производится электролитами, содержащими многозарядные ионы (Al^{3+} , Fe^{3+} и др.). Ранее процесс осветления воды объясняли нейтрализацией многовалентными катионами, заряженных, как правило отрицательно, частиц природных вод. Однако этот подход является упрощенным, так как коагуляция этими ионами связана с процессом их гидролиза. В результате гидролиза возникают полиядерные аквагидрокомплексы, обладающие более сильной коагулирующей способностью, чем ионы. Они образуют также полимерные комплексы, близкие к полиэлектролитам, а сам процесс коагуляции подобен процессу *флокуляции* высокомолекулярными соединениями (ВМС). Не случайно, в зарубежной литературе часто термин *флокуляция* (floculation) используют для обозначения всех видов коагуляции.

В процессах водоочистки постепенно расширяется применение полимерных флокулянтов. Действие ВМС объясняется тем, что длинная молекула полимера адсорбируется двумя концами на двух разных частицах дисперсной фазы и соединяет их "мостиком". Получается рыхлый хлопьеобразный агрегат – *флокула*, в которой частицы не имеют непосредственного контакта между собой. В зависимости от количества вводимого флокулянта, он может обеспе-

чивать как седиментационную неустойчивость в системе, так и ее стабилизацию.

Флокулянты бывают природные и синтетические, неионогенные и ионогенные. В последнем случае флокуляция возможна не только по механизму *мостикообразования*, но и путем нейтрализации заряда частиц противоположно заряженными ионами полиэлектролита. На практике часто эффективным оказывается совместное применение коагулянтов и флокулянтов.

7.10. Лабораторная работа № 11

"КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ"

Цель работы	Изучение коагуляции и стабилизации дисперсных систем; определение порогов коагуляции различными электролитами, определение защитного числа стабилизатора.
-------------	---

7.10.1. В а р и а н т 1

Содержание работы

1. Приготовить золь гидроксида железа и определить грубо пороги коагуляции при действии различных электролитов, сделать вывод о заряде частиц.

2. Найти точный порог коагуляции того же золя одним электролитом $MgSO_4$ и сделать вывод о коагулирующем ионе электролита.

3. Определить защитное число желатина для того же золя, используя сведения о точном пороге коагуляции, сделать вывод о стабилизирующем факторе.

Методика проведения эксперимента и обработка результатов

В данном варианте работают с золем гидроксида железа. Для получения золя гидроксида железа 500 мл дистиллированной воды нагревают в конической колбе до кипения. В кипящую воду приливают из пипетки по каплям 8 мл 2 н раствора $FeCl_3$ и кипятят раствор 5–6 минут. Получается темно-красный золь гидроксида железа в результате реакции гидролиза $FeCl_3$. Золь охлаждают под струей проточной воды и используют для определения порогов коагуляции различными электролитами.

А. Грубое определение порогов коагуляции золя при действии различных электролитов

В 3 колбы на 100 мл наливают по 10 мл золя. Затем в каждую колбу приливают растворы различных электролитов. О наличии коагуляции судят по помутнению золя по сравнению с контроль-

ной пробой. Для коагуляции используют электролиты KCl , K_2SO_4 , $K_3[Fe(CN)_6]$. Чтобы исключить влияние катиона, для всех электролитов берется одинаковый катион K^+ . Таким образом можно сравнить коагулирующее действие анионов в зависимости от величины их заряда. Порог коагуляции (кмоль/м³ золя) рассчитывают по формуле:

$$\gamma = \frac{C_{эл} \cdot V_{эл}}{V}, \quad (7.12)$$

где $V_{эл}$ – объем электролита, пошедшего на коагуляцию, мл;

$C_{эл}$ – концентрация электролита, кмоль/м³;

V – общий объем системы, мл.

Сопоставляя экспериментальное соотношение порогов коагуляции, делают вывод о коагулирующих ионах в электролитах и заряде частиц золя. Записывают формулу мицеллы.

Б. Точное определение порога коагуляции золя

Коагуляцию золя гидроксида железа осуществляют путем введения в систему электролита $MgSO_4$. Для этого в 10 чистых пробирок наливают по 10 мл золя $Fe(OH)_3$, дистиллированную воду и возрастающие объемы электролита 0,001 н $MgSO_4$ (табл. 7.1). Общий объем в пробирках должен быть одинаковым и составлять 20 мл. После введения электролита пробирку с золем взбалтывают.

Таблица 7.1

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Золь, мл	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Вода дистиллированная, мл	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Электролит $V_{эл}$, мл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Общий объем системы, мл	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Оптическая плотность системы, D										

Поскольку процесс коагуляции протекает во времени, электролит не следует вводить во все пробы одновременно. Исследование коагуляции проводят последовательно в каждой пробирке по изменению светорассеяния системы. Интенсивность светорассеяния зависит от размеров частиц. С ростом размеров частиц интенсивность рассеяния света увеличивается и повышается оптическая

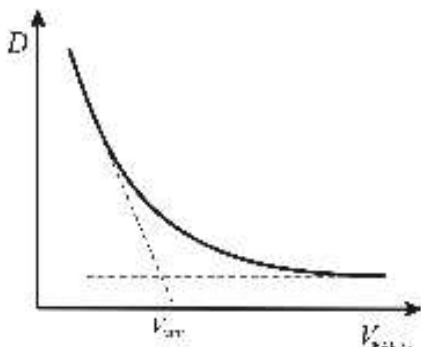


Рис. 7.14. Зависимость оптической плотности золя от объема раствора желатина

Затем пипеткой приливают охлажденный раствор желатина. Компоненты необходимо вводить в последовательности, указанной в табл. 7.2. Электролит-коагулянт добавляют через 8–10 минут после введения стабилизатора (содержимое пробирки перемешивают). Электролит вводят во все пробирки в количестве, равном порогу быстрой коагуляции.

Измерения D проводят через 5–10 минут после добавления электролита. Значение D заносят в таблицу 7.2 и строят график зависимости $D = f(V_{\text{ж}})$, из которого находят объем $V_{\text{заш}}$, необходимый для защиты золя (рис. 7.14).

По величине $V_{\text{заш}}$ рассчитывают защитное число желатина S (кг/м³ золя):

$$S = \frac{C_{\text{заш}} \cdot V_{\text{заш}}}{V}, \quad (7.13)$$

где $C_{\text{заш}}$ – концентрация защитного вещества, кг/м³;

$V_{\text{заш}}$ – объем раствора стабилизатора, необходимого для защиты золя, мл;

V – общий объем системы, мл.

Делают вывод о механизме защитного действия желатина при данном пороге коагуляции.

7.10.2. В а р и а н т 2

Содержание работы

1. Приготовить золь диоксида марганца MnO_2 [или золь гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$] и определить грубо пороги коагуляции при действии различных электролитов, сделать вывод о заряде частиц золя.

2. Найти точный порог коагуляции того же золя электролитом MgSO_4 визуальным способом и сделать вывод о коагулирующем ионе электролита.

3. Определить защитное число желатина для того же золя, используя сведения о точном пороге коагуляции.

Методика проведения эксперимента и обработка результатов

Во втором варианте работают с золей диоксида марганца (гидроксида железа, получение см. вариант 1). Для получения золя диоксида марганца к 50 мл KMnO_4 при тщательном перемешивании стеклянной палочкой приливают по каплям 1 %-ный раствор H_2O_2 до тех пор, пока капля образующегося золя, взятая стеклянной палочкой и нанесенная на фильтровальную бумагу, не перестанет окрасивать ее в розовый цвет. Получается темно-коричневый отрицательно заряженный золь MnO_2 . Полученный золь разбавляют в 4 раза.

А. Грубое определение порогов коагуляции при действии различных электролитов

Для нахождения порогов коагуляции в колбочки на 100 мл наливают по 10 мл золя. Затем в каждую колбочку приливают различные электролиты до появления первой мути. Для коагуляции используют электролиты KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Чтобы исключить влияние аниона, для всех электролитов берется одинаковый анион NO_3^- . Таким образом можно сравнить коагулирующее действие катионов в зависимости от их заряда.

Порог коагуляции рассчитывают по формуле (7.12). Сопоставляют экспериментальное соотношение порогов коагуляции и делают вывод о коагулирующих ионах в электролитах. Определяют заряд частиц золя. Записывают формулу мицеллы.

Б. Точное определение порога коагуляции золя визуальным способом

Коагуляцию золя диоксида марганца проводят электролитом MgSO_4 . Для этого в 10 пробирок наливают по 10 мл золя MnO_2 , дистиллированную воду и возрастающие объемы электролита 0,01 н MgSO_4 и перемешивают (табл. 7.3).

В одних пробирках наблюдается помутнение, другие остаются прозрачными. Отмечают помутнение знаком "+", а его отсутствие знаком "-". Вычисляют точный порог коагуляции, как минимальное количество электролита, необходимое для начала явной коагуляции (помутнения).

Расчет γ ведут по формуле (7.12) для объема электролита, соответствующего пробирке с первым помутнением. Делают вывод о коагулирующем ионе электролита для данной системы.

Затем приливают охлажденный раствор желатина. Через 5–10 мин после перемешивания в каждую пробирку доливают 0,01 н раствор MgSO_4 в количестве, соответствующем порогу коагуляции и снова перемешивают. Через 3–5 мин отмечают "+" и "-" помутнение в пробирках. Защитное число желатина рассчитывают по формуле (7.13). Делают вывод о механизме защитного действия желатина при данном пороге коагуляции.

Содержание отчета

В отчете кратко описывают эксперимент по всем трем частям работы и делают соответствующие выводы.

В части А описывают способ приготовления золя и химическую реакцию, лежащую в основе его получения. Рассчитывают грубо пороги коагуляции для золя разными электролитами, находят соотношение между ними. На основании величин порогов коагуляции определяют коагулирующие ионы в электролитах для данного золя и делают вывод о заряде частиц. Записывают формулу мицеллы.

В части Б строят график $D = f(V_{\text{эл}})$ и находят объем электролита, вызывающий быструю $V_{\gamma}^{\text{б}}$ и медленную коагуляцию $V_{\gamma}^{\text{м}}$. Рассчитывают пороги быстрой и медленной коагуляции. Для второго варианта рассчитывают только порог быстрой коагуляции, находя визуально $V_{\text{эл}}$, соответствующий первому помутнению. Делают вывод о коагулирующем ионе электролита для данной системы.

В части В строят график $D = f(V_{\text{ж}})$, по которому находят объем желатина $V_{\text{защ}}$, необходимый для защиты золя. Во втором варианте объем находят визуально. Рассчитывают защитное число желатина. Делают вывод о характере фактора стабилизации при введении желатина.

7.10.3. Вопросы и задачи

Перечень контрольных вопросов

1. Два вида устойчивости дисперсных систем.
2. Какие дисперсные системы обладают седиментационной устойчивостью?
3. Какие дисперсные системы агрегативно неустойчивы?
4. Понятие коагуляции. Когда в системе возможно структурообразование?
5. Факторы стабилизации дисперсных систем.
6. Коагуляция электролитами. Эмпирические правила коагуляции.

7. Теория ДЛФО.
8. Потенциальные кривые взаимодействия частиц.
9. В чем состоит механизм влияния электролитов на коагуляцию?
10. Быстрая и медленная коагуляция.
11. Порог коагуляции в теории ДЛФО.
12. Нейтрализационная коагуляция.
13. Концентрационная коагуляция.
14. Особые явления при коагуляции. Явление неправильных рядов.
15. Коагуляция смесью электролитов.
16. Подчиняется ли коагуляция золей $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2 правилу Шульца–Гарди, правилу Эйлера–Корфа?
17. Каков знак заряда частиц золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2 ?
18. Какие ионы в электролите MgSO_4 являются коагулирующими для золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2 ?
19. Каков механизм защитного действия желатина? Какой фактор стабилизации проявляется в данном случае?

Задачи

1. Как расположатся пороги коагуляции электролитов в ряду NaCl , AlCl_3 , Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 положительно заряженного золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$?
2. Золь йодистого серебра получен путем смешивания равных объемов 0,01 н раствора йодида калия и 0,008 н раствора нитрата серебра. Какой из электролитов $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или MgSO_4 будет иметь больший порог коагуляции для данного золя и почему?
3. Золь гидроксида кадмия получен путем сливания растворов хлорида кадмия и гидроксида натрия (один из растворов взят в избытке). Каков знак заряда коллоидных частиц, если пороги коагуляции 0,1 н растворами электролитов оказались равными:

Электролит	K_2SO_4	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	K_3PO_4	KCl
$\gamma \cdot 10^3$, кмоль/м ³	0,1	5,0	0,01	5,5

4. Золь сульфата бария получен путем сливания равных объемов 0,01н раствора нитрата бария и 0,008 н раствора сульфата натрия. Какой из двух электролитов: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ или FeCl_3 будет иметь больший порог коагуляции для данного золя?
5. При коагуляции золя золота разными электролитами получились следующие пороги коагуляции ($\gamma \cdot 10^3$, моль/л): NaCl – 24;

$\text{BaCl}_2 - 0,35$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - 0,003$. Сделайте заключение о заряде частиц золя.

6. Какое количество раствора электролита $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нужно добавить к 10^{-3} м^3 золя Al_2O_3 , чтобы вызвать его коагуляцию? Концентрация электролита $0,015 \text{ моль/л}$, $\gamma = 0,63 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

7. Для коагуляции 10^{-6} м^3 золя иодида серебра требуется $0,45 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ водного раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Концентрация электролита $0,035 \text{ кмоль/м}^3$. Найти порог коагуляции электролита.

8. Какой объем $0,005 \text{ н}$ раствора нитрата серебра надо прибавить к $25 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ $0,016 \text{ н}$ раствора иодида калия, чтобы получить отрицательный золь иодида серебра. Изменится ли величина порога коагуляции этого золя, если ее проводить нитратом кальция или нитратом алюминия?

9. Каков заряд частиц гидрозоль сульфида ртути, если для электролитов были получены следующие пороги коагуляции ($\gamma \cdot 10^3$, кмоль/м³): $\text{NaCl} - 1,3$; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - 0,005$; $\text{CuSO}_4 - 0,0047$.

10. Во сколько раз уменьшится порог коагуляции золя сульфида мышьяка, если для коагуляции $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ золя вместо хлористого натрия использовать хлористый магний. Концентрация и объем растворов электролитов следующие:

Электролит	NaCl	MgCl ₂
C , кмоль/м ³	0,5	0,036
$V \cdot 10^6$, м ³	1,2	0,4

11. При коагуляции сточных вод раствором NaCl был определен порог коагуляции, равный 10^3 моль/м^3 . Каков порог коагуляции той же системы сульфатом алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, если заряд частиц в этих водах: а) положительный; б) отрицательный.

12. Сколько килограммов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ потребуется для коагуляции 100 м^3 сточных вод, если порог коагуляции, определенный по ионам Al^{3+} , равен $0,286 \text{ моль/м}^3$, а заряд частиц – отрицательный?

13. Сколько килограммов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ потребуется для коагуляции 100 м^3 сточных вод, если порог коагуляции, определенный по ионам SO_4^{2-} , равен $0,252 \text{ моль/м}^3$, а заряд частиц – положительный?

14. Каким электролитом экономичнее коагулировать золь, полученный при сливании следующих водных растворов:

а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (избыток) и KI – электролиты: NaNO_3 , ZnCl_2 , CH_3COOK ;

б) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и AgNO_3 (избыток) – электролиты: KNO_3 , NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;

в) CrCl_3 и NH_4OH (избыток) – электролиты: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, HCl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

г) K_2SO_4 (избыток) и $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – электролиты: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, KBr , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

15. Определите расход 30 %-ного раствора CaCl_2 (плотность 1280 кг/м^3) для коагуляции 50 м^3 сточных вод, если заряд частиц отрицательный, а порог коагуляции по ионам Ca^{2+} равен $50,4 \text{ моль/м}^3$.

7.11. КИНЕТИКА КОАГУЛЯЦИИ

В качестве меры агрегативной устойчивости дисперсной системы можно рассматривать *скорость* ее коагуляции. Скорость коагуляции может быть самой разной в различных системах (от нескольких секунд до нескольких лет). Система тем более устойчива, чем медленнее она коагулирует. Условия коагуляции дисперсных систем весьма различаются и зависят от природы стабилизирующих слоев. С точки зрения кинетики коагуляция бывает *быстрой* и *медленной*.

Теория кинетики быстрой коагуляции однородных сферических частиц была разработана М. Смолуховским в 1916 г. Он предположил, что в начальной стадии процесс коагуляции протекает как бимолекулярная реакция, так как вероятность столкновения трех и более частиц очень мала. Тогда общее число частиц уменьшается со временем и описывается уравнением реакции второго порядка:

$$-\frac{dv}{d\tau} = Kv^2, \quad (7.14)$$

где v – общее число частиц;

τ – время; ($v=v_0$ при $\tau=0$);

K – константа скорости коагуляции.

Интегрирование уравнения (7.14) дает

$$-\int_0^v \frac{dv}{v^2} = \int_0^\tau K d\tau; \quad \frac{1}{v} = K\tau + \frac{1}{v_0};$$

$$v = \frac{v_0}{1 + Kv_0\tau}. \quad (7.15)$$

Для времени половинной коагуляции θ , когда $v = v_0/2$, имеем:

$$\theta = 1/Kv_0. \quad (7.16)$$

Тогда для концентрации частиц через время τ получим выражение:

$$v = \frac{v_0}{1 + \tau/\theta}. \quad (7.17)$$

Для нахождения θ экспериментальные данные представляют в виде линейной зависимости

$$\frac{v_0}{v} = 1 + \frac{\tau}{\theta} \quad (7.18)$$

и по углу наклона прямой определяют θ (рис. 7.15).

Уравнение (7.17) является суммой геометрической прогрессии со знаменателем $q = \frac{\tau/\theta}{1 + \tau/\theta}$ и первым членом $v_1 = \frac{v_0}{(1 + \tau/\theta)^2}$; для

$$v_2 = v_1 \cdot q; \text{ для } v_3 = v_1 \cdot q^2. \text{ Тогда сумма } S = \frac{n_1}{1 - q} = \frac{v_0}{1 + \tau/\theta}.$$

Для частиц любого порядка теория дает выражение:

$$v_i = v_0 \cdot \frac{(\tau/\theta)^{i-1}}{(1 + \tau/\theta)^{i+1}}. \quad (7.19)$$

Функции для суммарного числа частиц и частиц первого порядка – монотонно убывающие, причем число первичных частиц v_1 уменьшается быстрее, чем общее число частиц v , так как начинают появляться двойные, тройные и так далее частицы. Для частиц высших порядков кривые проходят через максимум, высота которых уменьшается по мере увеличения размера частиц. Действительно, при $\tau = 0$ система монодисперсна. В начале коагуляции частицы высших порядков отсутствуют. Далее образуются вторичные, третичные и так далее частицы и число частиц 1-го порядка начинает падать, как и общее число частиц. Рост частиц 2-го, 3-го и так далее порядков по мере их появления начинает снижаться, проходя через max (рис. 7.16).

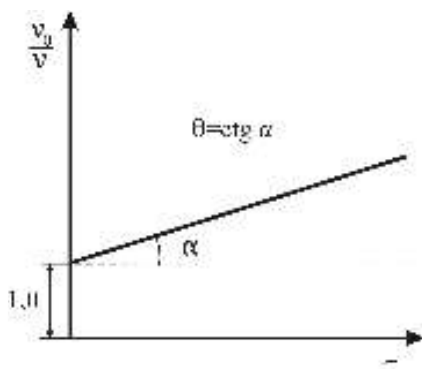


Рис. 7.15. Определение времени половинной коагуляции θ

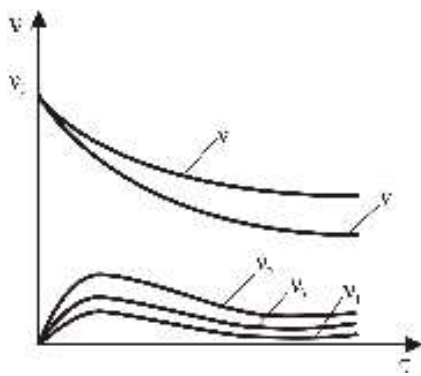


Рис. 7.16. Изменение числа частиц во времени при быстрой коагуляции

Согласно измерениям Смолуховского, константа скорости коагуляции K зависит от интенсивности броуновского движения и определяется коэффициентом диффузии частиц D , а также минимальным расстоянием между частицами ρ , которое приблизительно равно сумме радиусов частиц r (рис. 7.17):

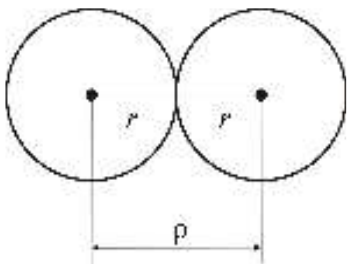


Рис. 7.17. Взаимное притяжение частиц при $\rho=2r$

$$K = 8\pi D\rho = 16\pi Dr. \quad (7.20)$$

Согласно уравнению Эйнштейна для коэффициента диффузии D имеем:

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r}, \quad (7.21)$$

где η – вязкость дисперсионной среды;

r – радиус частиц;

N_A – число Авогадро;

R – газовая постоянная.

Тогда для константы скорости коагуляции получаем:

$$K = \frac{8}{3} \frac{RT}{N_A \eta} = \frac{8}{3} \frac{K_B T}{\eta}, \quad (7.22)$$

где $R/N_A = K_B$ – постоянная Больцмана.

Для времени половинной коагуляции θ с учетом уравнений (7.16) и (7.21) будем иметь:

$$\theta = \frac{1}{K v_0} = \frac{3\eta N_A}{8RT v_0} = \frac{3\eta}{8K_B T v_0}. \quad (7.23)$$

Если предположить, что не каждое столкновение эффективно, то необходимо в уравнение (7.22) ввести вероятностный фактор Больцмана и стерический множитель P , учитывающий пространственное расположение частиц при столкновении:

$$K = 16\pi \cdot D \cdot r \cdot P \cdot e^{-\Delta U / K_B T}, \quad (7.24)$$

где ΔU – энергетический барьер.

Если $\Delta U = 0$ и $P = 1$, то каждое столкновение частиц эффективно, и имеет место быстрая коагуляция.

Если $\Delta U \neq 0$, то наблюдается медленная коагуляция. Константа медленной коагуляции K_m оказывается меньше константы быстрой коагуляции K_6 :

$$K_m = K_6 \cdot P \cdot e^{-\Delta U / K_B T}. \quad (7.25)$$

Отношение константы быстрой коагуляции K_6 к константе медлен-

ной K_m называется фактором устойчивости (коэффициентом стабильности) системы W :

$$W = \frac{K_6}{K_m}. \quad (7.26)$$

Величина W является показателем агрегативной устойчивости дисперсной системы. Чем меньше W , тем быстрее идет коагуляция. По фактору стабильности можно судить, насколько отдалена система от полностью дестабилизированного состояния. Величина W зависит от характера сил, стабилизирующих систему, и является более объективным показателем агрегативной устойчивости, чем порог коагуляции. Если $P=1$, из уравнения (7.25) с учетом (7.26) получаем:

$$\Delta U = K_b T \ln W. \quad (7.27)$$

Уравнение (7.27) позволяет оценить величину потенциального барьера ΔU при разных концентрациях электролита и, соответственно, при разной степени стабилизации системы.

7.12. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КОАГУЛЯЦИИ

Кинетику коагуляции можно изучать с помощью прямых микроскопических измерений, позволяющих определить численную концентрацию частиц во времени, или спектрофотометрическими измерениями. В последнем случае о степени агрегации судят по изменению светопропускания или оптической плотности системы во времени. Эти изменения совпадают с изменением числа частиц во времени, вычисленные Смолуховским.

Оптическая плотность системы изменяется по такому же закону, что и прозрачность системы I/I_0 . По уравнению Релея I/I_0 растет пропорционально объему частиц, то есть первоначальному объему частиц и числу частиц в агрегате v_0/v . Согласно уравнениям (7.15) и (7.17) $v_0/v = (1 + K\tau v_0) = (1 + \tau/\theta)$. Тогда оптическую плотность D , в которой протекает коагуляция, можно выразить уравнением:

$$D = A v_0 V_1^2 (1 + K v_0 \tau), \quad (7.28)$$

где v_0 – численная концентрация частиц в исходной системе;
 $V_1 = C/\rho v_0$ – объем частиц в исходной системе;

K – константа коагуляции;

C – массовая (весовая) концентрация дисперсной фазы;

ρ – плотность вещества дисперсной фазы;

$$A = \frac{l}{2,3} \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (7.29)$$

где n_1, n_0 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно;

λ – длина волны падающего света;

l – длина кюветы.

Если $\Delta n = n_1 - n_0$ – мало, то

$$A \approx \frac{l}{2,3} \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \frac{4}{9} \left(\frac{\Delta n}{n_1} \right)^2. \quad (7.30)$$

Уравнение (7.28) справедливо на начальной стадии коагуляции, когда размер агрегатов мал по сравнению с длиной волны света.

Дифференцируя уравнение (7.28) по времени, получаем:

$$\left(\frac{dD}{d\tau} \right)_{\tau \rightarrow 0} = A v_0^2 V_1^2 K. \quad (7.31)$$

Тогда для константы скорости коагуляции K имеем:

$$K = \frac{\left(\frac{dD}{d\tau} \right)_{\tau \rightarrow 0}}{A v_0^2 V_1^2}. \quad (7.32)$$

Переходя к весовой концентрации C ($v_0 = C/V_1 \rho$), получаем:

$$K = \frac{\left(\frac{dD}{d\tau} \right)_{\tau \rightarrow 0} \rho^2}{A C^2}. \quad (7.33)$$

Уравнение (7.33) позволяет найти константы коагуляции по зависимости оптической плотности от времени. Путем обработки начальных линейных участков кинетических кривых $D=f(\tau)$ находят константы быстрой коагуляции K_b и медленной коагуляции K_m . Это дает возможность найти фактор стабильности системы W и оценить ее потенциальный барьер ΔU .

Оптическая плотность системы D будет возрастать со временем:

$$D = D_0 \left(1 + \frac{\tau}{\theta} \right), \quad (7.34)$$

где D_0 – оптическая плотность до начала коагуляции.

С учетом полидисперсности агрегатов

$$D = D_0 \left(1 + \frac{2\tau}{\theta} \right). \quad (7.35)$$

При коагуляции крупных частиц, в отличие от релеевских, оптическая плотность системы будет уменьшаться.

Для таких систем справедливо уравнение:

$$D = D_0 \left(1 + \frac{\tau}{\theta} \right)^{-1/3}. \quad (7.36)$$

Измеряя оптическую плотность золь и суспензий при коагуляции, легко определить по экспериментальным данным время половинной коагуляции θ , используя уравнения (7.34)–(7.36).

7.13. ЛАТЕКС КАК МОДЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ КОАГУЛЯЦИИ

Процесс коагуляции электролитами удобно изучать на примере полистирольного латекса – типичной лиофобной коллоидной системы. Синтетические латексы представляют собой водные дисперсии полимеров, получаемые полимеризацией, например, стирола в присутствии поверхностно-активных веществ: стеаратов, олеатов и др. Диаметр частиц полимера лежит в пределах $10^{-8} - 10^{-7}$ м, а агрегативная устойчивость латекса обусловлена существованием на поверхности латексных частиц (глобул) адсорбционного слоя ПАВ. Поскольку большинство синтетических латексов производят с применением анионных эмульгаторов, частицы в них заряжены отрицательно, то есть несут на своей поверхности электрический заряд и окружены плотным и диффузионным слоями противоионов (рис. 7.18).

Агрегативная устойчивость синтетических латексов определяется совместным действием двух защитных факторов: электростатического и структурно-механического. Последний определяется механической прочностью адсорбционных слоев эмульгатора.

Нарушение агрегативной устойчивости, то есть коагуляция латекса может быть вызвано различными способами – введением электролитов, механическим

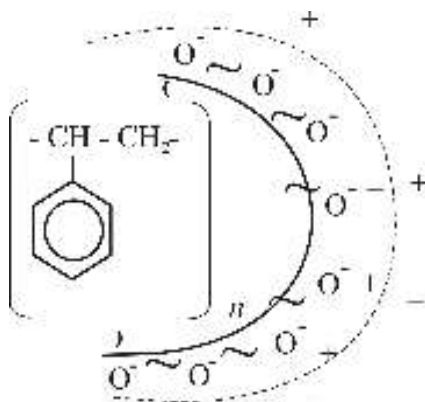


Рис. 7.18. Схема мицеллы полистирольного латекса

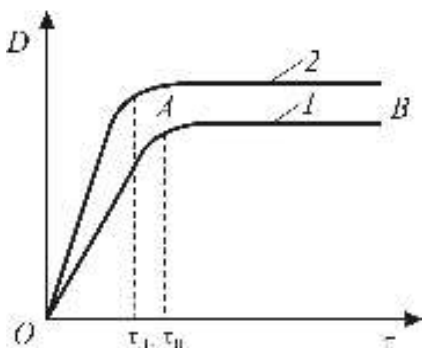


Рис. 7.19. Кинетические кривые коагуляции латекса при меньшей (1) и большей (2) концентрации электролита

прекращается в точке A (кривая 1). Участок OA соответствует первой стадии коагуляции, длительность которой определяется временем начальной стадии τ_{H_1} . Эта величина снижается с увеличением концентрации электролита и заряда коагулирующего иона, то есть коагуляция протекает с большей скоростью (кривая 2). На участке AB оптическая плотность остается постоянной.

На рис. 7.20 показана зависимость времени начальной стадии τ_H от концентрации электролита (кривая 1). При некоторой концентрации C_1 длительность начальной стадии перестает уменьшаться и уже не зависит от концентрации электролита, то есть происходит переход от медленной коагуляции, когда скорость зависит от концентрации электролита, к быстрой коагуляции, когда скорость не зависит от концентрации.

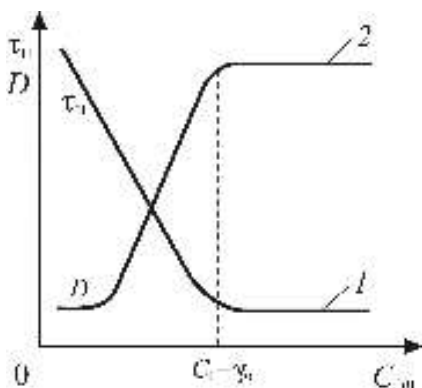


Рис. 7.20. Определение порога быстрой коагуляции по времени начальной стадии (1) и по методу "минутной мутности" (2)

воздействием, замораживанием и т. д. Измеряя оптическую плотность системы при введении электролитов, можно проследить кинетику этого процесса.

При введении электролита снижается величина энергетического барьера, препятствующего слипанию латексных частиц, и наступает коагуляция. При этом наблюдается быстрый рост мутности (оптической плотности) системы, вследствие увеличения размеров агрегатов (рис. 7.19).

Рост оптической плотности D прекращается в точке A (кривая 1). Участок OA соответствует первой стадии коагуляции, длительность которой определяется временем начальной стадии τ_{H_1} . Эта величина снижается с увеличением концентрации электролита и заряда коагулирующего иона, то есть коагуляция протекает с большей скоростью (кривая 2). На участке AB оптическая плотность остается постоянной.

На рис. 7.20 показана зависимость времени начальной стадии τ_H от концентрации электролита (кривая 1). При некоторой концентрации C_1 длительность начальной стадии перестает уменьшаться и уже не зависит от концентрации электролита, то есть происходит переход от медленной коагуляции, когда скорость зависит от концентрации электролита, к быстрой коагуляции, когда скорость не зависит от концентрации. При этом концентрацию электролита C_1 можно рассматривать как порог быстрой коагуляции γ_6 . Таким образом, для нахождения γ_6 необходимо получить зависимости длительности начальной стадии от концентрации электролита $C_{эл}$. Однако на практике часто используют экспрессный вариант метода, основанный на измерении оптической плотности D (мутности)

через определенный промежуток времени после введения электролита, например, через 1 мин (метод "минутной мутности"). Излом на кривой $D = f(C_{эл})$ (кривая 2), когда D не зависит от концентрации электролита, совпадает с изломом на кривой $\tau_n = f(C_{эл})$, что соответствует началу быстрой коагуляции и отвечает достижению порога быстрой коагуляции γ_6 (рис. 7.20). Следовательно, проводя коагуляцию системы при различных концентрациях электролита и измеряя минутную мутность (оптическую плотность) системы, можно определить порог быстрой коагуляции γ_6 .

7.14. Лабораторная работа № 12

"КИНЕТИКА КОАГУЛЯЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ"

Цель работы || Определение кинетических параметров коагуляции латекса электролитами турбидиметрическим методом.

7.14.1. Содержание работы

1. Приготовить серию растворов латекса, содержащих воду и электролит (по заданию).

2. Измерить кинетику изменения оптической плотности D всех смесей при добавлении электролита.

3. Построить график зависимости $D = f(\tau)$ для разных концентраций электролита и определить по ним начальную скорость коагуляции

$$v_n = \left(\frac{dD}{d\tau} \right)_{\tau \rightarrow 0}.$$

4. Построить график зависимости начальной скорости коагуляции от концентрации электролита $v_n = f(C_{эл})$ и найти порог быстрой γ_6 и пороги медленной коагуляции γ_{M_1} , γ_{M_2} и т. д. Рассчитать по ним соответствующие константы K_6 и K_{M_1} , K_{M_2} и т. д.

5. Рассчитать фактор стабильности латекса W и потенциальный барьер ΔU при разных концентрациях электролита. Построить зависимости $W = f(C_{эл})$ и $\Delta U = f(C_{эл})$.

7.14.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов

Серии растворов готовят в семи пробирках, используя 0,1 %-ный полистирольный латекс. В каждую пробирку добавляют дистиллированную воду в соответствии с табл. 7.5. В качестве электролитов-коагуляторов берут 5 М раствор NaCl или 0,5 М раствор BaCl₂ (по заданию). Исследование коагуляции латекса проводят при добавле-

нии в приготовленные растворы электролита объемом от 0,5 до 1,0 мл с интервалом в 0,1 мл (табл. 7.5). Измерения ведут при одинаковом общем объеме образца ($V_{\text{общ}} = 10 \text{ см}^3$) и постоянной концентрации латекса ($C_{\text{лат}} = 0,05 \%$).

Таблица 7.5

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7
$V_{\text{лат}}$, мл	5	5	5	5	5	5	5
$V_{\text{эл}}$, мл	0	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл	5	4,5	4,4	4,3	4,2	4,1	4,0
$V_{\text{общ}}$, мл	10	10	10	10	10	10	10

Измерение оптической плотности всех растворов проводят на фотоэлектрокалориметре КФК-3. Инструкция для работы на приборе приводится рядом на рабочем столе. Оптическую плотность всех растворов измеряют во времени, используя светофильтр с длиной волны $\lambda = 510 \text{ нм}$. Оптическую плотность D фиксируют каждые 15 с и заканчивают через 3 мин после добавления электролита. Результаты измерения оптической плотности заносят в табл. 7.6.

Таблица 7.6

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7
$C_{\text{эл}} (\text{NaCl})$, моль/л	0	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
$C_{\text{эл}} (\text{BaCl}_2)$, моль/л	0	0,025	0,03	0,035	0,04	0,045	0,05
Время τ , с	Оптическая плотность D						
0	D_0						
15	D_1						
30	D_2						
45	D_3						
60	D_4						
75	D_5						
90	D_6						
105	D_7						
120	D_8						
....						
Начальная скорость коагуляции $v_{\text{н}} = \left(\frac{dD}{d\tau} \right)_{\tau \rightarrow 0}$							

По результатам строят зависимости $D = f(\tau)$ для всех концентраций (на одном графике). Конечную концентрацию электролита рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{эл}}^{\text{кон}} = \frac{C_{\text{эл}}^{\text{нач}} \cdot V_{\text{эл}}}{V_{\text{общ}}}.$$

По этим зависимостям находят значения начальных скоростей коагуляции

$$v_n = \left(\frac{dD}{d\tau} \right)_{\tau \rightarrow 0}$$

и заносят их также в табл. 7.6 для всех концентраций электролита.

Далее строят зависимость начальной скорости v_n от концентрации электролита и по ней определяют порог быстрой γ_6 и ряд порогов медленной коагуляции γ_{M_1} , γ_{M_2} и т. д. (рис. 7.21).

Рассчитывают соответствующие константы скорости быстрой K_6 и медленной K_{M_1} , K_{M_2} ... коагуляции, пользуясь уравнением

$$K = \frac{v_n l^3}{A C^{1/2}}, \quad (7.37)$$

где $A = 1,4 \cdot 10^{23}$ – постоянная при $l = 0,01$ м, $\lambda = 510$ нм, $n_1 = 1,345$, $n_0 = 1,335$; $\rho_{\text{лат}} = 1006,9$ кг/м³; $C_{\text{лат}} = 0,05$ %.

Экспериментальные значения констант быстрой коагуляции K_6 сравнивают с ее теоретическим значением, рассчитанным по уравнению

$$K_{\text{теор}} = \frac{8}{3} \frac{R}{N_A} \frac{T}{\eta}, \quad (7.38)$$

при $\eta = 1,7 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $R/N_A = K_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$; $K_{\text{теор}} = 1,07 \cdot 10^{-17}$ м³/с.

Далее рассчитывают факторы стабильности системы W и потенциальные барьеры ΔU при разных концентрациях электролита, пользуясь уравнениями:

$$W = \frac{K_6}{K_{M_1}(K_{M_2}, K_{M_3}, \dots)}, \quad (7.39)$$

$$\Delta U = RT \ln W. \quad (7.40)$$

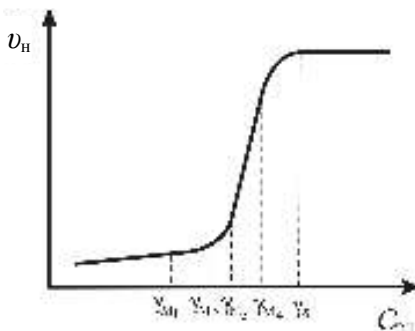


Рис. 7.21. Зависимость начальной скорости коагуляции от концентрации электролита

Строят зависимости $W=f(C_{эл})$ и $\Delta U=f(C_{эл})$. Делают выводы об устойчивости системы. Все количественные характеристики коагуляции латекса сводят в табл. 7.7. Строят зависимость $D/D_0 = f(\tau)$ и рассчитывают время половинной коагуляции θ , на основании уравнения (7.34) и рис. 7.15.

Электролит _____

Таблица 7.7

Пороги медленной γ_m и быстрой γ_b коагуляции	Константы медленной K_m и быстрой K_b коагуляции	Фактор стабильности W	Потенциальный барьер, ΔU	Теоретическая константа быстрой коагуляции	Время половинной коагуляции θ , с

Содержание отчета

В отчете кратко описывают теорию и методику измерений, заполняют таблицы и строят графики, подробно описывают расчеты γ_m , γ_b , K_b , K_m , $K_{теор}$, W , ΔU , θ и вносят в табл. 7.7. Строят графики $W=f(C_{эл})$ и $\Delta U=f(C_{эл})$.

7.14.3. Вопросы и задачи

Перечень контрольных вопросов

1. Что называется устойчивостью дисперсной системы?
2. Понятие о двух видах устойчивости дисперсных систем.
3. Какие факторы обеспечивают агрегативную устойчивость дисперсных систем?
4. Какой процесс называют коагуляцией?
5. Что называется скоростью коагуляции и как изменяется численная концентрация со временем?
6. Как зависит скорость коагуляции от концентрации электролита?
7. От каких параметров зависит константа коагуляции по теории Смолуховского?
8. От чего зависит время половинной коагуляции?
9. Что называют быстрой и медленной коагуляцией? Какая связь между коагуляцией частиц и видом потенциальной кривой взаимодействия частиц?
10. Какими методами изучают кинетику коагуляции дисперсных систем?
11. Чем отличаются константы быстрой и медленной коагуляции?

12. В чем заключается изучение кинетики коагуляции по методу "минутной мутности"?

13. Дайте характеристику латекса как дисперсной системы.

14. Какие количественные параметры характеризуют кинетику коагуляции и как они определяются?

Задачи

1. Определите значение теоретической константы скорости быстрой коагуляции для золя йодида серебра при $T=293\text{ К}$.

2. Найдите время коагуляции золя серы, если его константа коагуляции равна $2,7 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$, а начальная численная концентрация составляет $3,2 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-3}$.

3. При изучении кинетики коагуляции золя AgI в присутствии стабилизатора ПАВ получено значение константы $K_6 = 3,2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$ при $T=293\text{ К}$. Вязкость среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Как влияет ПАВ на коагуляцию? Сравните эту константу с константой теоретической, рассчитанной по теории Смолуховского?

4. Время половинной коагуляции гидрозоля канифоли составляет 410 с при исходной частичной концентрации $1,2 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-3}$ и вязкости среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ при 293 К. Какой является коагуляция – быстрой или медленной?

5. Вычислите время половинной коагуляции по результатам измерения оптической плотности коллоидных растворов и суспензий через указанное время от начала коагуляции.

№ опыта	τ , с	D	D_0	№ опыта	τ , с	D	D_0
1	10	50	58	4	12	65	98
2	30	380	77	5	20	21	23
3	20	23	17	6	4	24	12



По термодинамической устойчивости дисперсные системы бывают *лиофобными* и *лиофильными* (см. главу 1). Лиофобные системы характеризуются большим избытком свободной поверхностной энергии, которая определяет их термодинамическую (агрегативную) неустойчивость. Лиофильные системы устойчивы к агрегации, так как имеют низкие значения межфазного поверхностного натяжения. Термодинамическая устойчивость лиофильных систем означает, что они равновесны и обратимы. Они могут образовываться как самопроизвольным диспергированием из макрофазы, так и из истинного раствора путем агрегации молекул. В них рост поверхностной энергии, связанный с увеличением поверхности раздела фаз при образовании дисперсной системы, может быть скомпенсирован приростом энтропии системы (тепловой энергией частиц, участвующих в броуновском движении). Возрастание энтропийного фактора происходит потому, что при диспергировании нарушается порядок внутри тела, связи разрушаются и образуется система с малыми частицами, способными участвовать в тепловом движении.

Критерием лиофильности и лиофобности систем служит уравнение Ребиндера–Щукина, в котором сопоставляется поверхностная энергия системы с ее тепловой энергией:

$$l^2 \cdot \sigma_{\text{кр}} = a \cdot K_B \cdot T \quad \text{или} \quad \sigma_{\text{кр}} = a \cdot \frac{K_B \cdot T}{l^2}, \quad (8.1)$$

где $\sigma_{\text{кр}}$ – среднее критическое значение удельной поверхностной энергии в системе, равное $\sim 0,01$ мДж/м²; l – размер частиц дисперсной фазы; a – константа; K_B – константа Больцмана; T – температура.

Если $\sigma > \sigma_{кр}$, то система *лиофобна*, термодинамически *неустойчива*, самопроизвольно не диспергируется.

Если $\sigma < \sigma_{кр}$, то система *лиофильна*, термодинамически *устойчива*, возможно самопроизвольное диспергирование.

Если $\sigma = \sigma_{кр}$, то система имеет промежуточный характер между лиофильной и лиофобной.

Таким образом, чтобы система была устойчива (лиофильна), необходимо снизить межфазное натяжение до критического уровня.

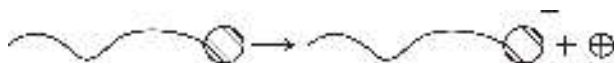
Типичными представителями лиофильных дисперсных систем являются растворы мицеллообразующих поверхностно-активных веществ, а также некоторые растворы полимеров.

Мицеллярные растворы могут образовывать не все поверхностно-активные вещества. Способность к *мицеллообразованию* (ассоциации) зависит от длины углеводородного радикала ПАВ и его концентрации. Поверхностно-активные вещества с небольшими радикалами (низшие спирты, кислоты, соли) находятся в растворе при любых концентрациях только в молекулярно-дисперсном состоянии, т. е. образуют истинные растворы. Их называют *истинно растворимыми*. ПАВ, способные к мицеллообразованию имеют большие углеводородные радикалы. Их часто называют *коллоидными* или мицеллообразующими ПАВ (МПАВ). Рассмотрим классификацию по химической природе ПАВ с дифильным строением.

8.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

В зависимости от химической природы классификацию ПАВ можно представить в виде схемы (рис. 8.1).

Анионные ПАВ – это органические соединения, которые диссоциируют на небольшой катион и крупный анион. Анион является носителем поверхностной активности. Он, адсорбируясь на поверхности, придает ей отрицательный заряд. Катионы (Na^+ , K^+ , NH_4^+) не являются поверхностно-активными. К анионным ПАВ относятся соли карбоновых кислот, олеат натрия (калия) – $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa(K)}$; мирилат натрия (калия) – $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COONa(K)}$, а также соли сульфоновых кислот – алкилсульфонаты – RSO_3Na , алкиларилсульфонаты – RArSO_3K , где $\text{R} - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{Ar} - \text{C}_6\text{H}_5$ и др.



Для производства этих веществ длительное время использовались природные жиры. В настоящее время применяются синтетические жирные кислоты (СЖК). В связи с этим анионные ПАВ

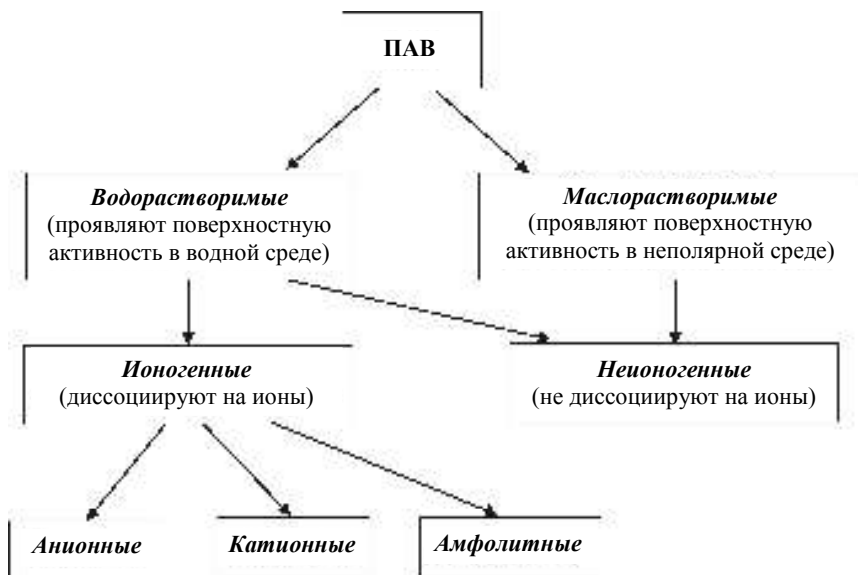
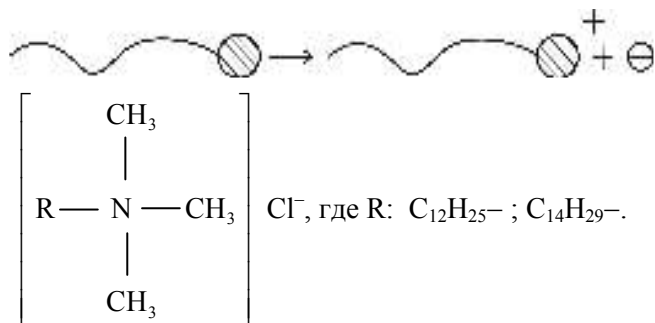


Рис. 8.1. Классификация поверхностно-активных веществ

имеют сравнительно низкую стоимость. Однако не все ПАВ этого класса обладают хорошей биоразлагаемостью. Часть анионных ПАВ достаточно "жесткие" к разложению. Анионные ПАВ проявляют поверхностную активность, в основном, в щелочной среде. В кислых средах эффективность их действия снижается. Используются как смачиватели, эмульгаторы, как основные компоненты пенообразователей, мыл, кремов, паст, порошков.

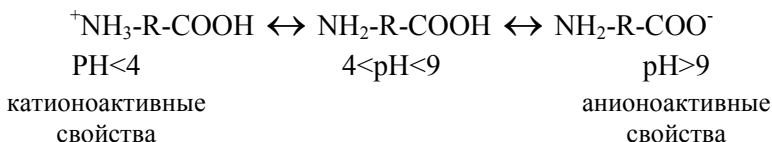
Катионные ПАВ – вещества, диссоциирующие с образованием крупного поверхностно-активного катиона и небольшого аниона (Cl^- , SO_4^{2-}), не обладающего поверхностной активностью. Крупный радикал с катионной группой адсорбируется на поверхности и придает ей положительный заряд. К этому типу ПАВ относятся алифатические и ароматические амины, их соли, производные пиридина, четвертичные аммониевые основания, например, алкилтриметиламмонийхлорид и др. Эти вещества проявляют поверхностную активность только при пониженном значении pH, то есть в кислой среде. Они токсичны, что используется для изготовления бактерицидных и дезинфицирующих препаратов на основе этих веществ.

Катионные ПАВ обладают низкой биоразлагаемостью, они наиболее "жесткие" к разложению из всех поверхностно-активных веществ.



Из них не получают моющих средств, а используют для изготовления лекарств, антистатиков, закрепителей при крашении, ингибиторов коррозии.

Амфолитные (амфотерные) ПАВ – это соединения, содержащие в составе молекул оба типа групп – кислотного и основного характера. Например, карбоксильную и аминогруппу. В зависимости от pH среды, амфолитные соединения обладают анионоактивными, или катионоактивными свойствами:



К амфолитным ПАВ относятся все белковые вещества, аминокислоты. Производство таких веществ ограничено из-за высокой стоимости. Поэтому для практического использования они не получили широкого применения.

Неионогенные ПАВ – вещества, не диссоциирующие на ионы в полярном растворителе. Они растворимы как в кислой, так и в щелочной среде. Это, как правило, продукты присоединения оксида этилена ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) к соединениям с развитыми углеводородными радикалами (кислотам, аминам, спиртам) с образованием сложных эфиров. В неионогенных ПАВ всегда содержится полиоксиэтиленовая цепь $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n$ -, например, полиоксиэтиленгликолевые эфиры жирных кислот.

Перспективными неионогенными ПАВ являются так называемые *плуроники*, представляющие собой блок-сополимеры оксида этилена и оксида пропилена. К неионогенным ПАВ относятся и маслорастворимые ПАВ, например, сложные эфиры длинноцепочных кислот и спиртов.

Неионогенные ПАВ в настоящее время широко применяются, так как их производство недорого и они "мягкие" к разложению. Они проявляют хорошие моющие свойства как в кислой, так и в щелочной средах. Многие из этих веществ не токсичны, не имеют ни запаха, ни вкуса и поэтому широко применяются в пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности. В настоящее время в широком производстве синтетических поверхностно-активных веществ неионогенные ПАВ начинают играть ведущую роль.

8.2. РАСТВОРЫ МИЦЕЛЛОБРАЗУЮЩИХ ПАВ КАК ЛИОФИЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

При увеличении концентрации раствора молекулы ПАВ начинают взаимодействовать и образовывать ассоциаты. Такие ассоциаты называют *мицеллами*, а вещества – *мицеллообразующими* ПАВ (МПАВ).

МПАВ могут находиться, в зависимости от концентрации, в различных состояниях: в виде адсорбционного слоя, истинного и мицеллярного растворов (рис. 8.2).

При малых концентрациях (10^{-5} – 10^{-2} М) между молекулами в растворе и в адсорбционном слое существует динамическое равновесие I. При достижении определенной концентрации в растворе образуются

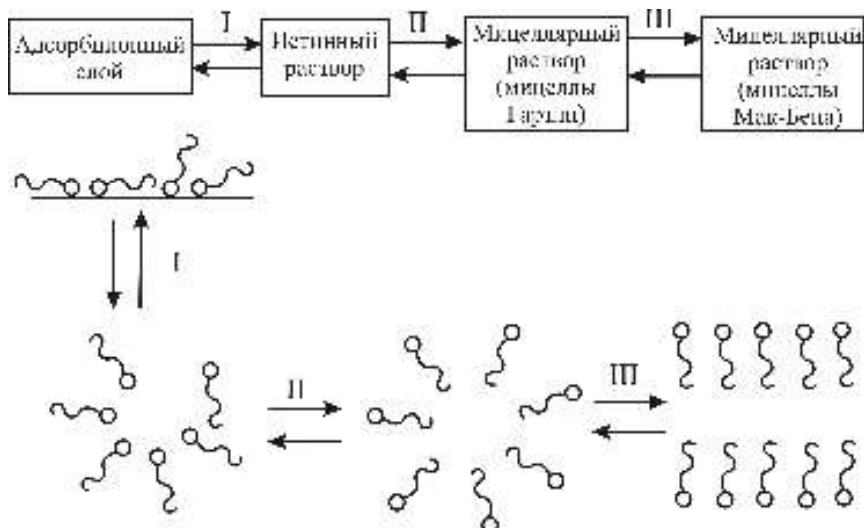


Рис. 8.2. Схема мицеллообразования в водном растворе

мицеллы, которые также находятся в равновесии с молекулами ПАВ в растворе.

В зависимости от природы МПАВ, число молекул m в мицелле может достигать нескольких десятков, сотен и даже тысяч. Процесс мицеллообразования обратим: $m[\text{ПАВ}] \rightleftharpoons [\text{ПАВ}]_m$. При разбавлении равновесие между растворенными молекулами и мицеллами сдвигается в сторону молекулярно-растворенных ПАВ.

Мицеллы представляют собой агрегаты, в которых углеводородные цепи молекул в полярных растворителях объединяются в компактное углеводородное ядро, а полярные группы обращены наружу, образуя гидрофильную оболочку. Благодаря этой оболочке поверхностное натяжение на границе мицелла – среда оказывается сниженным, что обеспечивает самопроизвольность протекания процесса мицеллообразования и термодинамическую устойчивость мицеллярной системе. Значение поверхностного натяжения, при котором обеспечивается термодинамическая устойчивость дисперсных систем, составляет сотые доли мДж/м². На рис. 8.3, а представлена схема объединения молекул ПАВ в полярном растворителе. В такой мицелле полярные группы экранируют углеводородное ядро от контакта с водой. Это общепринятая *сферическая* модель мицеллы, предложенная Гартли.

В неполярных растворителях ПАВ могут образовывать мицеллы с противоположной ориентацией молекул. При формировании таких "обратных" сферических мицелл полярные группы объединяются в гидрофильное ядро, а углеводородные радикалы образуют олеофильную оболочку, экранирующую внутреннюю гидрофильную часть мицеллы от контакта с углеводородной (неполярной) средой (рис. 8.3, б). Число ассоциированных молекул в "обратных" мицел-

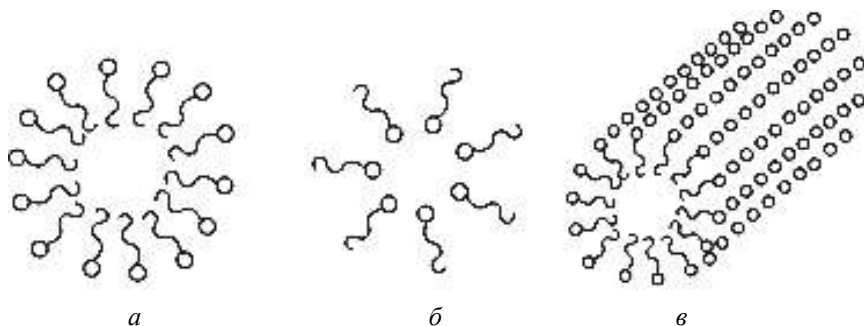


Рис. 8.3. Схемы сферических мицелл в полярном (а, в) и неполярном (б) растворителях

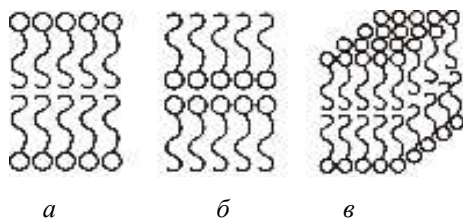


Рис. 8.4. Схема пластинчатых мицелл в полярном (а, в) и неполярном (б) растворителях

мицеллы, в которых цепи располагаются более упорядочено (рис. 8.2, равновесие III). Такие мицеллы впервые были изучены Мак-Беном, поэтому они и называются его именем (рис. 8.4). При еще больших концентрациях мицеллы стремятся принять объемные формы – *цилиндрические, дискообразные* (рис. 8.3, в; 8.4, в).

Способностью к мицеллообразованию обладают не все длинноцепочечные ПАВ, а только те, которые имеют определенные соотношения между гидрофобной (углеводородный радикал) и гидрофильной (полярная группа) частями. Это соотношение количественно определяется величиной *гидрофильно-липофильного баланса* (ГЛБ). Числа ГЛБ характеризуют соотношение действия воды и масла на молекулы ПАВ и определяют способность молекул к мицеллообразованию. Они находятся различными экспериментальными методами и рассчитываются по эмпирическим зависимостям. ГЛБ отражает, прежде всего, различие в гидрофобности углеводородной цепи и гидрофильности полярной группы молекул ПАВ.

Числа ГЛБ можно рассчитать по *методу групповых чисел*. Он основан на вкладе различных групп в общий гидрофильно-липофильный баланс молекулы:

$$\text{ГЛБ}_{\text{ПАВ}} = 7 + \Sigma (\text{ГЛБ})_{\text{г}} - \Sigma (\text{ГЛБ})_{\text{л}} \quad \text{или} \quad \text{ГЛБ} = 7 + \Sigma N, \quad (8.2)$$

где $\Sigma (\text{ГЛБ})_{\text{г}}$ – сумма ГЛБ всех гидрофильных групп;

$\Sigma (\text{ГЛБ})_{\text{л}}$ – сумма ГЛБ всех липофильных (гидрофобных) групп.

Суммирование ведется с учетом знака группового числа N . Он положителен для гидрофильных групп и отрицателен – для липофильных (см. прил., табл. В.10).

Чем выше число ГЛБ, тем больше баланс сдвинут в сторону гидрофильных (полярных) свойств ПАВ. Для мицеллообразующих ПАВ необходимо, чтобы обе части были достаточно ярко выражены. Например, для ПАВ, используемых в качестве моющих средств $\text{ГЛБ} = 13\text{--}15$; ПАВ – стабилизаторы *прямых* эмульсий (М/В)

лах значительно ниже, чем в прямых, так как большие радикалы обеспечивают хорошую экранировку ядра уже при малых концентрациях.

При более высоких концентрациях ПАВ постепенно происходит изменение формы сферических мицелл, образуются *пластинчатые* ми-

имеют ГЛБ = 10–16; а ПАВ – стабилизаторы *обратных* эмульсий (В/М) имеют ГЛБ = 3–5 (см. прил., табл. В.12).

Существует понятие *критической концентрации мицеллообразования* (ККМ). Это тот концентрационный предел, выше которого в растворе уже присутствует экспериментально фиксируемое количество мицелл. Если концентрация ПАВ превышает ККМ в 40–50 раз, то мицеллы вместе с молекулами растворителя образуют *жидкокристаллическую* структуру, которая постепенно через гелеобразную переходит в *твёрдокристаллическую*. Величины ККМ зависят от ряда факторов: строения молекул, добавок электролитов, температуры и др. Как правило, в водных растворах ККМ падает с увеличением длины цепи молекул, причем обратно пропорционально поверхностной активности g ($\text{ККМ} \sim 1/g$). Поверхностную активность мицеллообразующих ПАВ можно определить как максимальную способность снижать поверхностное натяжение, отнесенную к ККМ:

$$g = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ПАВ}}}{\text{ККМ}}, \quad (8.3)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя;

$\sigma_{\text{ПАВ}}$ – поверхностное натяжение ПАВ при ККМ.

Влияние полярной группы на ККМ можно оценить по эмпирическому соотношению:

$$R \cdot T \cdot \ln \text{ККМ} = a - b \cdot n, \quad (8.4)$$

где a, b – постоянные, характеризующие энергии растворения соответственно полярной и неполярной групп;

n – число групп – CH_2 -.

Из этого уравнения следует, что чем больше энергия растворения полярной группы, тем больше ККМ. И, наоборот увеличение энергии растворения гидрофобных групп и их числа снижает ККМ, т. е. облегчает процесс мицеллообразования.

Электролиты оказывают сильное влияние на мицеллообразование ионогенных ПАВ, тогда как ККМ неионогенных ПАВ мало изменяется. Влияние температуры на ККМ неоднозначно и также зависит от природы ПАВ.

Возникновение мицелл ПАВ соответствует переходу однородной системы в микрогетерогенную. Это качественное изменение состояния системы сопровождается резким изменением многих физико-химических свойств системы, которое выражается в появлении характерных изломов на кривых зависимости физико-хими-

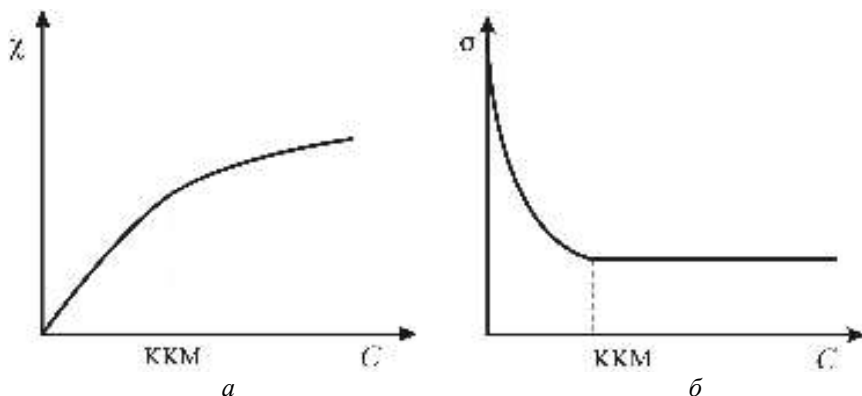


Рис. 8.5. Определение ККМ по зависимости физико-химических свойств от концентрации

ческих параметров от концентрации ПАВ. Так, наблюдается рост светорассеяния, повышение вязкости системы, растворимости и т. д. Значение ККМ с большой точностью можно определить по точкам изломов многих зависимостей от концентрации ПАВ, например, удельной электропроводности $\chi = f(C)$ (рис. 8.5, а) или поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$ (рис. 8.5, б).

Критическая концентрация мицеллообразования является важнейшим параметром, определяющим свойства мицеллярных растворов ПАВ. Возможность получения растворов с большим содержанием ПАВ за счет мицеллярной формы их существования при низкой истинной растворимости обуславливает широкое использование мицеллообразующих ПАВ в различных областях народного хозяйства. Только МПАВ являются эффективными стабилизаторами суспензий и эмульсий и основными компонентами моющих составов.

Для МПАВ минимальное количество вещества Q_{\min} для достижения определенного эффекта, например, стабилизации дисперсной системы должно быть увеличено по сравнению с обычным ПАВ (см. главу 3) на величину $V \cdot \text{ККМ}$, где V – объем дисперсионной среды, а ККМ – критическая величина мицеллообразования вводимого ПАВ. При этой концентрации гарантировано образование насыщенного адсорбционного слоя. Не рекомендуется вводить ПАВ в количестве большем, чем $Q_{\min} + V \cdot \text{ККМ}$, так как это может привести к снижению устойчивости за счет образования второго адсорбционного слоя.

8.3. ЯВЛЕНИЕ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ

Некоторые вещества, слабо или совсем не растворимые в дисперсионной среде, приобретают способность растворяться в ней, если в среду будет введено достаточное количество ПАВ, и образован мицеллярный раствор. Этот процесс растворения веществ в концентрированных растворах ПАВ (мицеллах) получил название *солюбилизации*. Например, растворимость октана в воде составляет 0,0015 %, а в 10 %-ном растворе олеата натрия – 2 %, то есть возрастает более, чем на три порядка. Процесс солюбилизации связан с изменением строения мицелл. Растворяющиеся вещества входят в состав мицелл, образуя "смешанные" мицеллы. Например, частицы жира, могут входить внутрь пластинчатых мицелл и раздвигать слои молекулярных цепей (рис. 8.6), что и определяет моющую способность мыла.

В зависимости от природы вещества и мицеллярного раствора, молекулы могут входить в сферические мицеллы по-разному (рис. 8.7): во внутреннюю часть ядра (*а*), на поверхность мицелл (*б*), между молекулами ПАВ (*в*). Неполярные вещества внедряются в саму мицеллу, полярные адсорбируются на поверхности, а содержащие полярную и неполярную части располагаются полярной частью наружу, а неполярной внутрь (если мицелла *прямая*), и, наоборот, в *обратных* мицеллах.

Явление солюбилизации играет важную роль в процессах эмульсионной полимеризации. Процесс полимеризации происходит в основном, в мицеллах, содержащих солюбилизированный углеводород (мономер). Солюбилизация неполярных мономеров в мицеллах эмульгатора (МПАВ) создает условия для зарождения полимер-мономерных частиц, являющихся микрореакторами полимеризации. В связи с этим процесс эмульсионной полимеризации можно рассматривать как своеобразный "мицеллярный катализ".

Количество вещества в мицеллярной форме может на несколько порядков превышать его количество в молекулярном растворе. Поэтому мицеллы являются как бы резервуарами, то есть источниками поддержания постоянства ПАВ в растворе при его расходе-

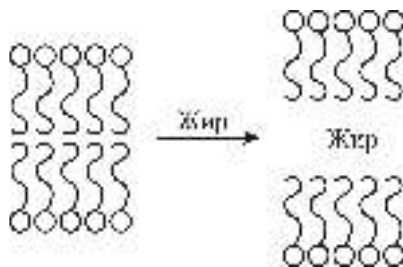


Рис. 8.6. Образование смешанных мицелл Мак-Бена

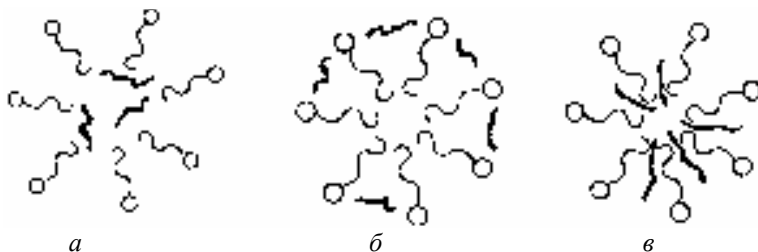


Рис. 8.7. Образование смешанных прямых мицелл Гартли с неполярными (а), полярными (б) и дифильными (в) веществами

вании. Это обстоятельство используют для стабилизации эмульсий, суспензий, зольей, а также при применении ПАВ в качестве моющих средств.

8.4. Лабораторная работа № 13

"ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ (ККМ) В РАСТВОРАХ ПАВ"

Цель работы || Изучение мицеллообразования в растворах ПАВ и их солюбилизующей способности.

8.4.1. Содержание работы

1. Определить сопротивление растворов ПАВ различных концентраций. Рассчитать удельную χ и эквивалентную λ электропроводности, построить зависимости $\chi = f(C_{\text{ПАВ}})$, $\lambda = f(\sqrt{C_{\text{ПАВ}}})$. Найти ККМ исследуемого ПАВ.

2. Определить поверхностное натяжение σ растворов ПАВ различных концентраций. Построить зависимость $\sigma = f(\ln C_{\text{ПАВ}})$, и по излому кривой найти ККМ.

3. Измерить оптическую плотность D растворов ПАВ различных концентраций с добавлением красителя, и построить зависимость $D = f(C_{\text{ПАВ}})$. Определить ККМ исследуемого ПАВ. Определить солюбилизующую способность S данного раствора ПАВ.

4. Сравнить величины ККМ, найденные различными методами.

8.4.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов

В качестве поверхностно-активного вещества используют олеат натрия (или другое вещество по заданию). Растворы готовят в мерных колбах на 100 мл путем последовательного разбавления растворов исходной концентрации. Для этого в мерную колбу вносят

50 мл раствора известной концентрации ($0,2 \text{ кмоль/м}^3$) и доводят его объем до 100 мл дистиллированной водой. Из приготовленного раствора вновь отбирают 50 мл и переносят в другую мерную колбу с последующим доведением объема до метки дистиллированной водой. Всего готовят 6–10 растворов. Концентрацию заносят в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Исходная концентрация раствора ПАВ (C_0), кмоль/м ³	Полученная концентрация растворов ПАВ (C), кмоль/м ³
0,2	0,1
0,1	0,05
0,05	0,025
0,025	0,0125
0,0125	0,0062
0,0062	0,0031
0,0031	0,0015

После приготовления растворов приступают к определению ККМ различными методами.

Определение ККМ методом измерения электропроводности

В данном методе экспериментально определяют сопротивление растворов ПАВ различных концентраций с помощью моста переменного тока. Предварительно определяют константу ячейки. Для этого в нее наливают такой объем раствора KCl точно известной концентрации, чтобы электроды были полностью погружены в него. Ячейку подключают к клеммам прибора для измерения сопротивления. Измеряют сопротивление стандартного раствора R_{KCl} . Константу ячейки рассчитывают по формуле:

$$K = \chi_{\text{KCl}} \cdot R_{\text{KCl}},$$

где χ_{KCl} – удельная электропроводность раствора KCl при температуре опыта (см. прил., табл. В.2);

K – константа ячейки.

После измерения электропроводности раствора KCl, ячейку многократно промывают водой и измеряют сопротивление R приготовленных растворов ПАВ, начиная с наиболее разбавленного. Удельную и эквивалентную электропроводности растворов рассчитывают по формулам (8.5) и (8.6):

$$\chi = \frac{K}{R}; \quad (8.5)$$

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C}. \quad (8.6)$$

Результаты записываются в табл. 8.2.

Таблица 8.2

$C_{\text{ПАВ}},$ кмоль/м ³	$\sqrt{C_{\text{ПАВ}}}$	$R, \text{ Ом}$	$\chi, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$\lambda, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}$
0,0031				
0,0062				
0,0125				
0,025				
0,05				
0,1				
0,2				

Строят зависимости $\chi = f(C_{\text{ПАВ}})$ и $\lambda = f(\sqrt{C_{\text{ПАВ}}})$. В области концентраций до ККМ зависимости носят характер, аналогичный зависимостям для средних по силе электролитов. При концентрации, соответствующей ККМ, на графиках получается излом, обусловленный образованием сферических мицелл. Подвижность таких мицелл меньше подвижности ионов, что существенно уменьшает электропроводность. Поэтому при увеличении концентрации ПАВ больше ККМ λ более резко снижается, а возрастание удельной электропроводности значительно ослабляется. По изломам на кривых $\chi = f(C_{\text{ПАВ}})$ и $\lambda = f(\sqrt{C_{\text{ПАВ}}})$ находят ККМ.

Определение ККМ

методом измерения поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение растворов ПАВ определяют по отрыву кольца от поверхности жидкости. Экспериментально находят силу, необходимую для отрыва кольца от поверхности жидкости при полном смачивании. Отрыву жидкости вместе с кольцом препятствуют силы поверхностного натяжения. В момент равновесия внешняя сила F достигает значения поверхностного натяжения, и кольцо отрывается от поверхности. Эта сила равна произведению

поверхностного натяжения жидкости на периметр смачиваемого тела:

$$F = 4 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma, \quad (8.7)$$

где r – радиус кольца.

Однако в реальных условиях необходимо вводить поправочный коэффициент f , зависящий от радиуса кольца, а также от объема жидкости, поднимаемой вместе с кольцом:

$$F = f \cdot 4 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma.$$

Тогда
$$\sigma = \frac{F}{4 \cdot f \cdot \pi \cdot r} = k \cdot F. \quad (8.8)$$

Если радиус кольца велик по сравнению с радиусом проволоки, поверхностное натяжение можно определять относительным методом. В этом случае измеряют силу отрыва кольца F_0 от поверхности стандартной жидкости с известным поверхностным натяжением σ_0 , например, воды. Поверхностное натяжение исследуемой жидкости рассчитывают по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{F}{F_0}. \quad (8.9)$$

Теория метода кольца требует выполнения следующих условий: плоскость кольца должна быть строго горизонтальна; поверхность жидкости должна иметь достаточно большую площадь; на поверхности не должно происходить волнообразных движений. Метод отрыва кольца позволяет получить результаты с точностью до 0,1–0,2 %.

Силу, необходимую для отрыва кольца, измеряют с помощью торсионных весов (рис. 8.8). Прежде всего проверяют правильность ус-

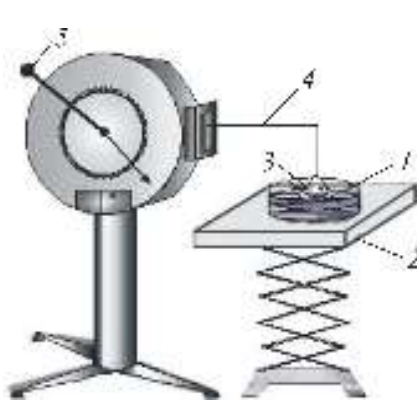


Рис. 8.8. Схема установки для определения поверхностного натяжения

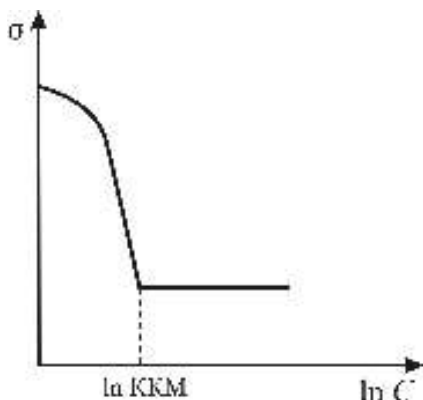


Рис. 8.9. Определение ККМ по изменению поверхностного натяжения

тановки весов по уровню (см. п. 5.6.2). Исследуемую жидкость наливают в широкую с низкими бортиками кювету 1 и помещают на подъемный столик 2. Платиновое (нихромовое) или стеклянное кольцо 3, предварительно промытое в хромовой смеси и высушенное на фильтровальной бумаге, подвешивают к коромыслу 4 и уравнивают поворотом рычага весов 5. Затем на коромысло весов подвешивают дополнительный груз такого веса, чтобы коромысло опускалось до отказа. Столик с кюветой поднимают до соприкосновения поверхности жидкости с кольцом и снимают с коромысла весов дополнительный груз. После этого кольцо установки будет удерживаться на поверхности жидкости силами поверхностного натяжения.

Далее рычаг весов 5 медленно поворачивают до тех пор, пока кольцо не оторвется от поверхности жидкости. Силу, необходимую для отрыва кольца, измеряют несколько раз, причем перед каждым новым измерением кольцо обтирают фильтровальной бумагой. Определение σ различных растворов проводится так же, как и в случае воды. Измерения начинают с раствора наименьшей концентрации и проверяют каждое измерение 3 раза. Данные заносят в табл. 8.3.

Таблица 8.3

Концентрация раствора ПАВ, $C_{\text{ПАВ}}$, кмоль/м ³	$\ln C$	Сила отрыва кольца F , мг	Поверхностное натяжение σ , мДж/м ²
0,0031			
0,0062			
0,0125			
0,025			
0,05			
0,1			
0,2			

Расчет поверхностного натяжения проводят по уравнению (8.9). Строят изотерму $\sigma - \ln C$, и находят по излому ККМ (рис. 8.9).

При концентрации больше ККМ в растворе образуются мицеллы, и поверхностное натяжение практически не меняется.

Определение ККМ методом солюбилизации

Солюбилизация нерастворимых или малорастворимых в воде веществ, например, красителей, заключается в растворении их во внутренней части мицелл ПАВ. При этом цвет красителей значительно меняется в зависимости от того, находится ли краситель в растворе или внутри мицеллы. Изменение цвета можно наблюдать визуально или по изменению спектров поглощения. Если при постоянной концентрации красителя изменять концентрацию раствора ПАВ, то изменение окраски раствора будет соответствовать той концентрации, когда образуются мицеллы и краситель переходит из водной фазы в состав мицеллы. Эта концентрация ПАВ соответствует ККМ.

Для нахождения величины ККМ и изучения солюбилизующей способности растворов ПАВ вносят в ряд пробирок с приготовленными растворами 5–10 мг красителя (по заданию), растворы перемешивают и выдерживают 20–30 мин. Затем с помощью фотоэлектроколориметра определяют оптическую плотность растворов, начиная с раствора минимальной концентрации при определенном светофильтре. Результаты заносят в табл. 8.4.

По результатам строят график зависимости $D = f(C_{\text{ПАВ}})$ и определяют ККМ путем экстраполяции начальных участков зависимости на ось концентрации (рис. 8.10).

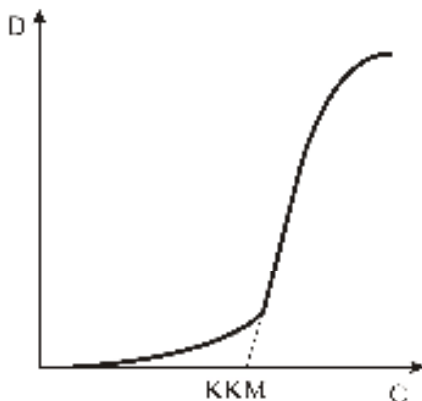


Рис. 8.10. Определение ККМ по изменению оптической плотности

Таблица 8.4

Концентрация раствора ПАВ $C_{\text{ПАВ}}$, кмоль/м ³	Оптическая плотность растворов, D

Солюбилизующую способность ПАВ при ККМ находят как отношение концентрации красителя $C_{\text{крас}}$ к концентрации ПАВ:

$$S = C_{\text{крас}} / \text{ККМ}. \quad (8.10)$$

Сравнение данных различных методов

Величины ККМ, найденные различными методами, вносят в табл. 8.5, сравнивают между собой и делают выводы.

Таблица 8.5

Метод	Зависимости	ККМ, кмоль/м ³
Измерение электропроводности	$\chi = f(C_{\text{ПАВ}})$	
	$\lambda = f(\sqrt{C_{\text{ПАВ}}})$	
Измерение поверхностного натяжения	$\sigma = f(\ln C_{\text{ПАВ}})$	
Солюбилизация красителя	$D = f(C_{\text{ПАВ}})$	

Содержание отчета

В отчете кратко описывают методики измерения электропроводности, поверхностного натяжения и оптической плотности; подробно описывают все расчеты, заполняют таблицы и строят графики. Перечень графиков и таблиц к отчету: 1. График $\chi = f(C_{\text{ПАВ}})$. 2. График $\lambda = f(\sqrt{C_{\text{ПАВ}}})$. 3. График $\sigma = f(\ln C_{\text{ПАВ}})$. 4. График $D = f(C_{\text{ПАВ}})$. 5. Таблица относительных значений ККМ, найденных различными методами (табл. 8.5).

8.4.3. Вопросы и задачи

Перечень контрольных вопросов

1. Лиофильные и лиофобные дисперсные системы. Какой параметр используется в качестве критерия лиофильности системы?
2. Как классифицируются поверхностно-активные вещества?
3. Что такое МПАВ?
4. Что называется критической концентрацией мицеллообразования? Почему процесс мицеллообразования является самопроизвольным?
5. Какие существуют методы определения ККМ? Почему при концентрациях, превышающих ККМ, поверхностное натяжение раствора ПАВ практически не меняется?
6. На чем основаны методы определения ККМ по электропроводности растворов, поверхностному натяжению и оптической плотности?
7. Каким образом ориентируются молекулы ПАВ в мицеллах, образующихся в полярной и неполярной средах? От чего зависит форма мицелл в растворах ПАВ?
8. Какова структура мицелл Гартли? Мицелл Мак-Бена?

9. Какие изменения происходят в растворах МПАВ по мере увеличения концентрации?

10. Какое явление называют солюбилизацией? Чем оно обусловлено? Каково практическое значение этого явления?

11. Практическое применение ПАВ. На чем основано использование ПАВ в качестве стабилизаторов дисперсных систем?

12. В чем заключается механизм моющего действия растворов ПАВ?

13. Что представляет собой солюбилизирующая способность ПАВ и как ее рассчитать?

14. Что характеризует величина ГЛБ?

Задачи

1. Определите поверхностную активность МПАВ при 20⁰С, если известно, что при ККМ равной 0,018 моль/л поверхностное натяжение составляет 27 мДж/м². Поверхностное натяжение воды возьмите из прил., табл. В.1.

2. Рассчитайте ККМ для водного раствора олеата натрия при 25 °С, если известно, что его поверхностное натяжение, соответствующее ККМ составляет 32 мДж/м², а поверхностная активность равна $2,64 \cdot 10^{-3}$ Дж·м/моль. Поверхностное натяжение воды возьмите из прил., табл. В.1.

3. Постройте зависимость $\sigma = f(\ln C)$ и найдите величину ККМ для водного раствора МПАВ по следующим данным:

С, 10 ³ моль/л ·	1,0	1,4	1,8	2,0	3,0	5,0	10,0
σ, мДж/м ²	54	49,8	46,7	45,1	40,6	36,8	36,3

4. Определите ГЛБ следующих ПАВ: а) олеата натрия; б) стеариновой кислоты; в) миристата калия; г) деканоата натрия; д) нонилового спирта. Числа ГЛБ для гидрофильных и гидрофобных групп возьмите из прил., табл. В.10.

5. Рассчитайте критическое значение межфазного поверхностного натяжения при образовании частиц с размерами $l = 5 \cdot 10^{-8}$ м при температуре 80 °С. Постоянную a в уравнении Ребиндера-Щукина примите равной 4,78.

6. Радиус сферических мицелл стеарата натрия составляет 1,71 нм. Оцените степень агрегации m молекул в мицеллы, если посадочная площадка молекул S_0 равна 36 \AA^2 .

7. Определите максимальный размер частиц дисперсной фазы, которые самопроизвольно образуются при температуре 25 °С, если постоянная a в уравнении Ребиндера-Щукина равна 4,78, а $\sigma_{кр} = 0,01$ мДж/м².



Структурообразование является одним из вариантов процесса *коагуляции*, который протекает в дисперсных системах при больших концентрациях дисперсной фазы. При этом система приобретает комплекс новых свойств – *структурно-механических (реологических)*, характеризующих сопротивление деформации. В этих новых свойствах проявляется новая жизнь дисперсной системы, которая ранее была *веществом*, а теперь стала *материалом*. Именно они определяют практическое использование материала.

К структурно-механическим свойствам дисперсных систем относятся закономерности структурообразования в дисперсных системах, а также совокупность механических и *реологических* свойств, таких как вязкость, упругость, пластичность и так далее.

Исследованием связи структуры со свойствами дисперсных систем занимается *физико-химическая механика* – область науки, основные положения которой были разработаны П. А. Ребиндером. Она возникла на границе механики материалов и физической химии дисперсных систем. Познакомимся с типами структур в дисперсных системах и некоторыми закономерностями и явлениями, связанными со структурообразованием.

9.1. ТИПЫ СТРУКТУР

Дисперсные системы по кинетическим свойствам дисперсной фазы и дисперсионной среды, как известно, можно разделить на *свободнодисперсные* и *связнодисперсные*. В свободнодисперсных (неструктурированных) системах частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться независимо друг

от друга. В связнодисперсных системах частицы между собой связаны и образуют структурную сетку. Они не могут перемещаться свободно и совершают только колебательные движения около положения равновесия. Структуры образуются под действием сил Ван-дер-Ваальса и ближнедействующих химических сил в концентрированных суспензиях, эмульсиях, пастах. Переход свобододисперсной системы в связнодисперсную является результатом потери системой агрегативной устойчивости.

Среди связнодисперсных систем по Ребиндеру, в зависимости от природы действующих сил, различают два основных типа структур: *коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные*.

Первый тип структур, *коагуляционный*, образуется за счет сцепления частиц ван-дер-ваальсовыми силами. Системы с такой структурой обладают вязкостью и пластичностью, а при действии нагрузки способны к обратимому разрушению, то есть могут восстанавливаться во времени. В рамках теории ДЛФО (глава 7) такие структуры отвечают безбарьерной коагуляции (на дальних расстояниях) и поэтому обратимы. В местах контактов между частицами в структуре имеется тонкая прослойка дисперсионной среды. Наличие этой прослойки придает эластичность структуре, однако снижает ее прочность (рис. 9.1). Под действием значительной механической нагрузки такую структуру можно разрушить.

Второй тип структур, *конденсационно-кристаллизационный*, образуется за счет не только ван-дер-ваальсовских сил, но и за счет ближнедействующих валентных сил – химических связей. Поэтому связи в местах контакта получаются более прочными, а под действием механической нагрузки они необратимо разрушаются. Для таких систем характерны упругие, но хрупкие свойства. По теории ДЛФО образования этих структур происходит с преодолением потенциального барьера отталкивания частиц ΔU (на ближних расстояниях) и носит необратимый характер. Примерами дисперсных систем такого типа являются: цемент, гипс, глина, известь, стройматериалы.

Переходной формой от коагуляционной к конденсационно-кристаллизационной структуре являются *точечные контакты*, для которых характерны контакты площадью в один или несколько



Рис. 9.1. Схема коагуляционной структуры

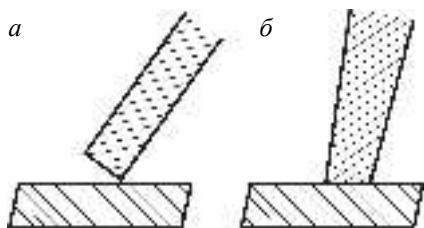


Рис. 9.2. Образование точечных (а) и фазовых (б) контактов

атомов (рис. 9.2, а). Во втором типе структур осуществляются кроме точечных, и *фазовые контакты*, которые образуются на значительно большей площади, соизмеримой с размерами частиц (рис. 9.2, б).

Высокодисперсные системы в связнодисперсном состоянии носят название *гели*. Это – двухфазные системы, состоящие из каркаса частиц с захваченной внутрь дисперсионной средой (рис. 9.1) и образующие коагуляционную структуру. От гелей необходимо отличать *студни* – структурированные гомогенные системы, состоящие из макромолекул, равномерно распределенных в объеме растворителя.

Высокодисперсные системы в связнодисперсном состоянии носят название *гели*. Это – двух-

Самопроизвольный переход от коагуляционного типа структур к конденсационно-кристаллизационному носит специфическое название *синерезис* – старение системы. В первый момент времени структурированная система образуется за счет малого количества контактов между частицами. Со временем, за счет теплового движения и стремления системы к уменьшению энергии, количество контактов возрастает. Часть дисперсионной среды, содержащаяся в петлях пространственной сетки, выделяется наружу, сетка стягивается, и происходит упорядочение структуры, а объем системы уменьшается (рис. 9.3). Явление синерезиса часто наблюдается в технологических процессах. Например, ухудшение качества кондитерских изделий объясняется синерезисом. Синерезис в живых клетках – это, например, старение человека.

Коагуляционные структуры обладают способностью к *тиксотропии* – самопроизвольному восстановлению структуры во времени после механического воздействия (в изотермических условиях), т. е. без нагревания, так как возможно и термическое разрушение структуры – *плавление*. При тиксотропии восстанавливаются связи, разрушенные вследствие механического воздействия. Тиксотропия широко применяется в технике. Например, благодаря



Рис. 9.3. Иллюстрация явления синерезиса

после механического воздействия (в изотермических условиях), т. е. без нагревания, так как возможно и термическое разрушение структуры – *плавление*. При тиксотропии восстанавливаются связи, разрушенные вследствие механического воздействия. Тиксотропия широко применяется в технике. Например, благодаря

быстрому структурообразованию, масляная краска не стекает, при нанесении ее на гладкие вертикальные поверхности под действием силы тяжести с кисти, и быстро затвердевает. Глинистые растворы нагнетают в нефтяные скважины при бурении для того, чтобы при остановке бурения быстро затвердевающая с тиксотропной структурой глина предупреждала осыпание стенок скважины.

9.2. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Реология – это учение о процессах деформации и течения различных тел. Структурированные системы способны к деформации, простейшие виды которой *растяжение* и *сдвиг*. В последнем случае усилие прилагается к верхней грани образца, а нижняя грань его закреплена (рис. 9.4).

Деформация определяется безразмерными величинами $\varepsilon = \Delta x / x$ – при растяжении, где Δx – удлинение образца, а при сдвиге $\gamma = \Delta x / x$; Δx – перемещение, а x – первоначальный размер образца.

Деформация зависит от приложенного к телу напряжения P , равного внешней силе F , приложенной к единице поверхности тела S . Зависимость $P = F / S$ от ε приводится на рис. 9.5.

На участке I наблюдается прямо пропорциональная зависимость между P и ε , что характерно для *упругой деформации*. Для упругой деформации справедлив закон Гука:

$$P = E \cdot \varepsilon, \quad (9.1)$$

где E – модуль упругости Юнга (константа, характеризующая упругость материала).

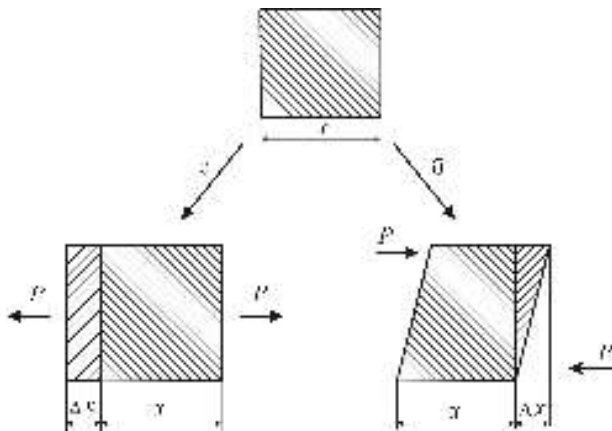


Рис. 9.4. Схема деформации при растяжении (а) и сдвиге (б)

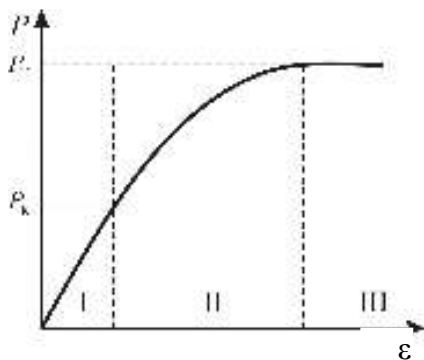


Рис. 9.5. Взаимосвязь деформации ε и приложенной нагрузки (напряжения) P

Особенностью упругой деформации является то, что после снятия нагрузки тело восстанавливает свои первоначальные размеры ($P = 0$; $\varepsilon = 0$).

Возможность дисперсной системы противодействовать внешнему усилию ограничена. При значении $P > P_k$ (участок II) может произойти разрушение тела или появиться остаточная деформация ($P = 0$; $\varepsilon \neq 0$). Величина P_k – *предел упругости*. На участке III возможен переход упругой деформации в пластическую и течение тел.

Величина P_t – это *предел текучести*. Деформация тел непосредственно связана с их структурой.

Структурированные системы занимают промежуточное положение между жидкостью (жидкообразными телами) и твердым телом (твёрдообразными телами). В зависимости от различных факторов: концентрации, взаимодействия частиц дисперсной фазы и так далее, они могут проявлять как свойства жидкости, так и свойства твердого тела. Течение жидкообразных тел происходит при сколь угодно малых значениях предела текучести, то есть при $P_t = 0$, а твёрдообразных – при $P_t > 0$. По значению P_t можно характеризовать реологию структурированных систем. Для них основным видом деформации является деформация сдвига.

Как известно, течение жидкообразных тел подчиняется закону Ньютона:

напряжение сдвига пропорционально скорости деформации при сдвиге:

$$P = \eta \frac{\partial \gamma}{\partial \tau}, \quad (9.2)$$

где η – вязкость жидкости;

$\partial \gamma / \partial \tau = \dot{\gamma}$ – скорость деформации (изменение деформации во времени) или скорость течения жидкости.

Закон Ньютона можно сформулировать иначе:

скорость деформации пропорциональна напряжению сдвига:

$$\dot{\gamma} = \frac{P}{\eta}. \quad (9.3)$$

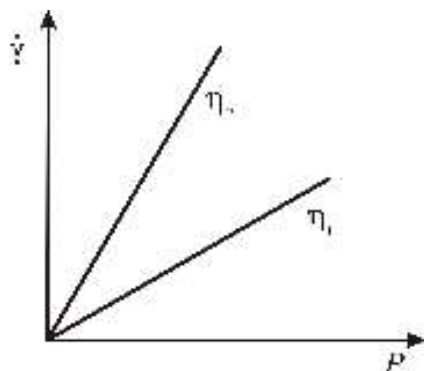


Рис. 9.6. Зависимости скорости деформации $\dot{\gamma}$ от напряжения P для ньютоновских материалов

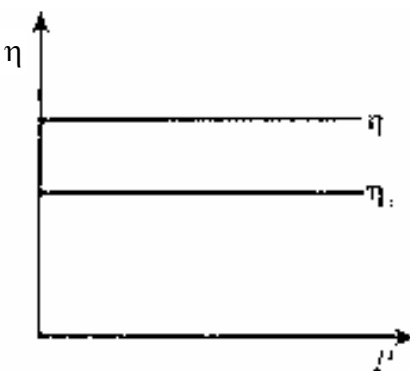


Рис. 9.7. Зависимость вязкости η от напряжения P ньютоновских материалов

В уравнении (9.3) роль коэффициента пропорциональности играет *вязкость* (или внутреннее трение), которая является важнейшим свойством, характеризующим структуру любой дисперсной системы. Она является *реологической константой* и определяет способность жидкости сопротивляться течению. Величина, обратная вязкости, $1/\eta$ называется *текучестью*.

Зависимость $\dot{\gamma}$ от P представляет собой прямую, исходящую из начала координат, а вязкость является тангенсом угла наклона к оси $\dot{\gamma}$. На рис. 9.6 представлены реологические кривые ньютоновских материалов с большей вязкостью η_1 и меньшей вязкостью — η_2 . В координатах η – P для тех же материалов получаются прямые, параллельные оси абсцисс (рис. 9.7). Понятие вязкости в законе Ньютона для течения $\eta = P/\dot{\gamma}$ следует рассматривать как понятие массы в законе Ньютона для механики $m = F/a$.

Для течения идеальных жидкостей из капилляра Пуазейль предложил уравнение, которое является частным случаем уравнения Ньютона:

$$\eta = KP\tau, \quad (9.4)$$

где K — постоянная капилляра;

P — давление течения;

τ — время течения постоянного объема жидкости из капилляра.

Согласно (9.4) η не зависит от давления, так как с ростом P во столько же раз уменьшается τ .

По законам Ньютона и Пуазейля вязкость не должна зависеть от внешнего давления только в ламинарном потоке. В условиях

турбулентности вязкость начинает увеличиваться с ростом давления, и основные законы вязкого течения оказываются не применимыми.

Вязкость дисперсных систем отличается от вязкости дисперсионной среды за счет заполнения части растворителя дисперсной фазой. Вязкость таких систем растет по мере увеличения концентрации дисперсной фазы. Если концентрация дисперсной фазы невелика и столкновение частиц исключается, то для определения вязкости можно пользоваться формулой Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + \alpha V_{об}), \quad (9.5)$$

где η , η_0 – вязкость дисперсной системы и дисперсионной среды;
 α – коэффициент, учитывающий форму частиц (для сферических частиц $\alpha = 2,5$);

$V_{об}$ – объемная концентрация дисперсной фазы ($V_{об} = V_{д.ф} / V_{д.с}$).

В соответствии с уравнением (9.5), вязкость дисперсной системы увеличивается по мере увеличения объемной концентрации (рис. 9.8, кривая 1). Формула (9.5) справедлива, если концентрация дисперсной фазы не превышает 6 %. При увеличении $V_{об}$ до 30 % можно пользоваться формулой, которая отличается от уравнения Эйнштейна последним членом:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + 2,5 \cdot V_{об} + 14,7 \cdot V_{об}^2). \quad (9.6)$$

Из уравнения (9.6) видно, что, по мере увеличения концентрации дисперсной фазы, линейная зависимость $\eta - V_{об}$ нарушается в условиях взаимного столкновения частиц, однако при данной концентрации вязкость остается постоянной. Подобные системы, подчиняющиеся уравнениям Ньютона, Пуазейля и Эйнштейна,

называются *нормальными* или *ньютоновскими*.

Для структурированных систем наблюдается отклонение от теоретической зависимости уже при малых концентрациях (рис. 9.8, кривая 2). Они не подчиняются законам Ньютона, Пуазейля и Эйнштейна и называются *аномальными* или *неньютоновскими*.

Строго говоря, такое деление на ньютоновские и неньютоновские материалы не совсем верно,

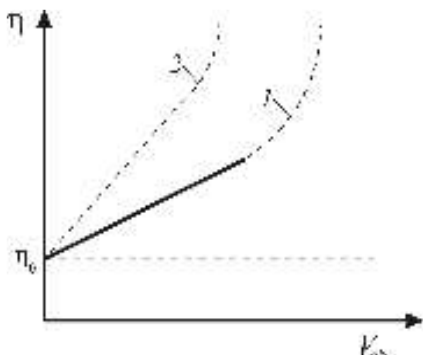


Рис. 9.8. Зависимость вязкости дисперсной системы от объемной концентрации дисперсной фазы

так как часть деформации любого материала может быть описана уравнением Ньютона. Правильнее деление текучих материалов на ньютоновские и не ньютоновские проводить по признаку зависимости или независимости вязкости η от напряжения сдвига P . По сравнению с обычными (неструктурированными) жидкостями, структурированные системы обладают повышенной вязкостью, хотя вязкость и не является критерием структурообразования. Например, вязкость плазмы крови, являющейся структурированной системой, ниже, чем глицерина, не образующего структур.

Наличие структуры изменяет характер течения жидкости. Поэтому исследование кривых зависимости скорости течения $\dot{\gamma}$ от приложенного внешнего напряжения P позволяет изучать структурообразование в системе (рис. 9.9). Для чистых бесструктурных жидкостей между $\dot{\gamma}$ и P наблюдается линейная зависимость (кривая 1) с постоянным наклоном, соответствующим постоянной вязкости η . Для структурированных – характерны кривые типа 2 с переменной вязкостью η , зависящей от P . При малых напряжениях ($P < P_T$) наблюдается медленное течение с малым наклоном. Это течение происходит при большой вязкости системы, соответствующей неразрушенной структуре, и называется *ползучестью*. Далее идет возрастание скорости течения, соответствующее разрушению структуры. Вязкость системы снижается, а скорость движения системы увеличивается. Для этого случая кривая описывается уравнением Бингама, которое отличается от уравнения Ньютона (9.2) и (9.3) на величину P_T – *предела текучести* (прочности по Бингаму):

$$P - P_T = \eta^* \dot{\gamma} \quad \text{или} \quad \dot{\gamma} = (P - P_T) / \eta^*. \quad (9.7)$$

Чем прочнее структура, тем выше предел текучести. Величина P_T находится экстраполяцией линейной части кривой к оси напряжений и характеризует усилие, необходимое для начала разрушения структуры. Дальнейшее увеличение напряжения вызывает полное разрушение структуры при $P = P_M$. Величина P_M называется *предельным напряжением сдвига*. Конечный участок кривой течения отве-

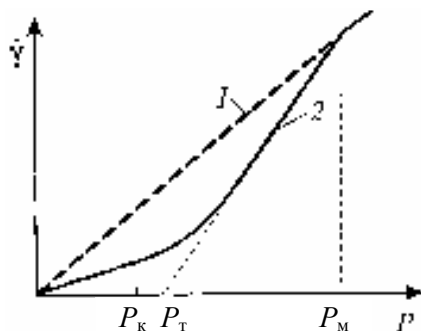


Рис. 9.9. Зависимости скорости течения η от напряжения P для неструктурированных (1) и структурированных (2) систем

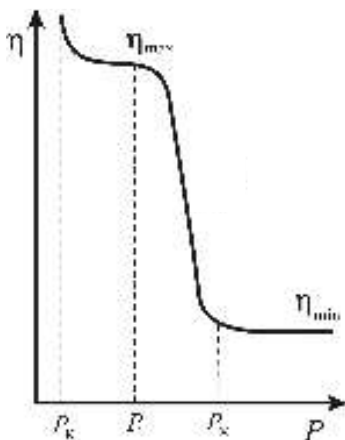


Рис. 9.10. Зависимости вязкости η от напряжения P для структурированных систем

чает закону Ньютона с меньшей вязкостью.

Часто кривые течения имеют другой вид. Они начинаются при $P = P_k$, то есть при $P < P_k$ течение вообще отсутствует. Такие кривые характерны для *твердообразных* систем. При $P = P_k$ система начинает течь при неразрушенной структурной сетке. В интервале $P_T - P_M$ структура разрушается.

Зависимость, представленная на рис. 9.9, называется *полной реологической кривой течения* дисперсной системы. Она может быть представлена также в координатах вязкость – напряжение сдвига (рис. 9.10). Вязкость неструктурированных систем

является величиной постоянной и не зависит от внешнего воздействия. Структурированные системы обладают *аномальной* вязкостью. Для них вязкость является величиной переменной и изменяется от *максимального* значения до *минимального* в интервале от P_T до P_M . С увеличением внешнего воздействия происходит нарушение, а затем полное разрушение структуры системы. Этот процесс сопровождается уменьшением вязкости. Когда структура полностью разрушается, вязкость достигает минимальной величины.

Свойства структурированных систем могут быть охарактеризованы тремя величинами вязкости: ньютоновской – для *неразрушенной* структуры η_{\max} , ньютоновской – для предельно *разрушенной* структуры η_{\min} и *пластической* вязкостью η^* в промежуточной области (рис. 9.10), где вязкость переменная: $\eta = \eta^* + P_T / \dot{\gamma}$. Прочность структуры можно оценить не только величиной P_M , но и разностью $\eta_{\max} - \eta_{\min}$. Чем больше эта разность, тем прочнее структура. Значения η_{\max} и η_{\min} могут различаться на несколько порядков.

Если тело обладает тиксотропными свойствами, то после снятия нагрузки в нем возобновляется структура, вязкость системы при этом возрастает. Иногда действие механической нагрузки приводит не к разрушению, а, наоборот, к образованию контактов между частицами и увеличению ее вязкости. Например, при сбивании сливочного масла. Это явление, обратное тиксотропии, носит название *реопексии*.

Такие материалы называются *дилатантными*. Для них характерен иной тип реологических кривых, где скорость деформации с увеличением напряжения растет медленнее, чем по линейному закону (рис. 9.11). Они определяются эмпирической зависимостью Оствальда – Вейля, которая является обобщением закона Ньютона:

$$P = K \dot{\gamma}^n, \quad (9.8)$$

где K и n – эмпирические константы, отражающие свойства материала.

При $n = 1$, $K = \eta$ и уравнение (9.8) превращается в уравнение Ньютона (9.3). Отклонение величины n от 1 характеризует степень отклонения свойств неньютоновских жидкостей от ньютоновских. Для ползучих (псевдопластических) материалов $n < 1$, а для дилатантных $n > 1$, т. е. в первом случае вязкость уменьшается с ростом P , а во втором возрастает (рис. 9.11).

Измерение вязкости дисперсных систем, в зависимости от скорости течения, широко используется на практике. В технологическом процессе на различных его стадиях вязкость структурированных дисперсных систем может сильно изменяться. В ряде случаев, например, при транспортировке, необходимо, чтобы продукт имел максимальную вязкость, то есть был структурированным, а для перекачки продукта, напротив, нужно создавать такую скорость течения, которая бы соответствовала его минимальной вязкости.

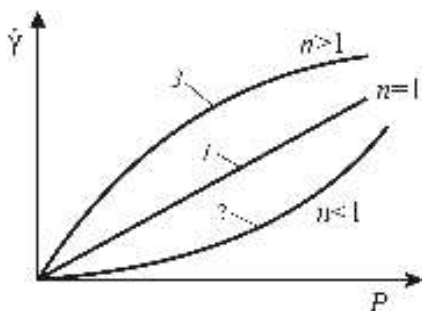


Рис. 9.11. Зависимость скорости течения $\dot{\gamma}$ от напряжения P для жидкостей: ньютоновской (1), псевдопластической (2) и дилатантной (3)

9.3. Лабораторная работа №14

"ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ"

Цель работы	Изучение структурно-механических свойств растворов желатина или другой дисперсной системы методом вискозиметрии.
-------------	--

9.3.1. Вязкость полимерных систем

Вязкость является важнейшим свойством, характеризующим не только структуру дисперсной системы, но и структуру раствора полимера, а в разбавленных растворах ВМС подчиняется тем же

законам вязкости, что и в дисперсных системах. Вязкость разбавленных полимеров η всегда выше вязкости чистого растворителя η_0 ($\eta < \eta_0$), т. е. относительная вязкость растворов ВМС $\eta_{\text{отн}} = \eta / \eta_0 > 1$. Часто пользуются понятием *удельной вязкости*, которая показывает относительное увеличение вязкости раствора ВМС по сравнению с вязкостью растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{\text{отн}} - 1. \quad (9.9)$$

С увеличением концентрации макромолекул вязкость растворов повышается. Зависимость вязкости от концентрации дисперсной фазы в случае сферических частиц выражается уравнением Эйнштейна (9.5):

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \varphi), \quad (9.10)$$

где α – коэффициент формы частиц;

φ – объемная доля частиц полимера ($V_{\text{об}}$).

Уравнение (9.10) можно записать иначе:

$$\eta_{\text{уд}} = \alpha \cdot \varphi. \quad (9.11)$$

Из уравнения (9.11) следует, что между удельной вязкостью и объемной долей существует линейная зависимость (рис. 9.12). Однако полимерные молекулы, в отличие от частиц в обычных коллоидных системах, могут изменять свою форму от компактных клубков до предельно вытянутых цепочек. В разбавленных растворах молекулы свернуты в клубок и подобны сферическим частицам. Зависимость $\eta_{\text{уд}} = f(\varphi)$ подчиняется уравнению Эйнштейна (кривая 1).

В области определенных концентраций она нарушается, и вязкость системы начинает быстро нарастать (кривая 2). Аномалия вязкости, то есть ее быстрое увеличение, чем по закону Эйнштейна

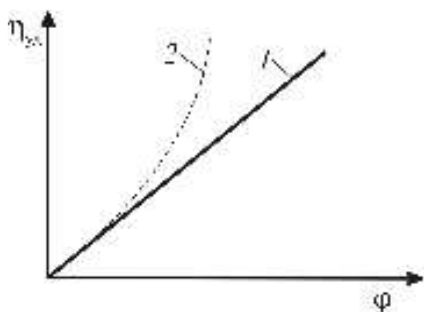


Рис. 9.12. Зависимость удельной вязкости от объемной концентрации частиц

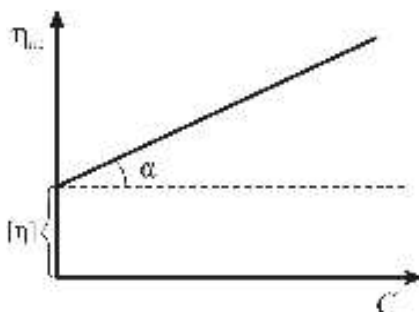


Рис. 9.13. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора

связана с особенностями изменения формы макромолекул при течении в условиях повышенной концентрации, а также образованием структурированной системы, как и в случае низкомолекулярных дисперсных систем.

В связи с этим вводят параметр вязкости, который не был бы связан с концентрацией раствора. Для этого $\eta_{уд}$ относят к концентрации и называют эту величину *приведенной вязкостью*:

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}. \quad (9.12)$$

Однако, как показывает опыт, данная величина не остается постоянной, а линейно зависит от концентрации ВМС. Наклон этой зависимости определяется константой K ($\text{tg} \alpha = K$) в соответствии с уравнением Хаггинса (рис. 9.13)

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + K [\eta]^2 C. \quad (9.13)$$

Величиной, не связанной с концентрацией, является предел приведенной вязкости при $C \rightarrow 0$, который называется *характеристической вязкостью* $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{C} \right). \quad (9.14)$$

Характеристическая вязкость постоянна и не зависит от состояния макромолекул и природы растворителя. Она определяет вязкость в предельно разбавленных растворах, когда полимерные молекулы находятся на больших расстояниях и практически не взаимодействуют. Характеристическая вязкость обладает еще одним важным свойством. Она связана с молекулярной массой ВМС уравнением Марка – Куна – Хаувинка:

$$[\eta] = KM^{\varepsilon}, \quad (9.15)$$

где M – средняя молекулярная масса полимера;

K , ε – константы, характеризующие данную систему полимер-растворитель (см. прил., табл. В.11).

Уравнение (9.15) в логарифмических координатах имеет вид уравнения прямой:

$$\ln [\eta] = \ln K + \varepsilon \ln M. \quad (9.16)$$

Отсюда для средней молекулярной массы имеем:

$$\ln M = \frac{\ln [\eta] - \ln K}{\varepsilon}. \quad (9.17)$$

Вискозиметрический метод является самым простым и наиболее распространенным методом определения молекулярной массы высокомолекулярных соединений.

9.3.2. В а р и а н т 1

Содержание работы

1. Приготовить серии растворов желатина (или другого ВМС) с различной процентной концентрацией.

2. Определить время истечения всех приготовленных растворов и растворителя, пользуясь капиллярным вискозиметром Оствальда (или Уббелюде).

3. Определить вязкость каждого раствора.

4. Вычислить относительную и приведенную вязкость для каждого раствора.

5. Построить график зависимости $\frac{\eta_{уд}}{C} = f(C)$ и найти характеристическую вязкость для данного полимера в данном растворителе.

6. Определить молекулярную массу полимера.

Методика проведения эксперимента и обработка результатов

Готовят исходный 2 %-ный раствор желатина (или другого полимера). Затем, в соответствии с табл. 9.1, готовят в стаканчиках (пробирках) шесть растворов с разной процентной концентрацией полимера.

Таблица 9.1

Показатели	№ раствора (пробирки)					
	1	2	3	4	5	6
Количество 2 %-ного желатина, мл	0	2	5	10	15	20
Количество дистиллированной воды, мл	20	18	15	10	5	0
Концентрация раствора, %	0	0,2	0,5	1	1,5	2
Время истечения τ , с	1					
	2					
	3					
$\tau_{ср} =$						
Вязкость относительная $\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0}$						

Окончание табл. 9.1

Показатели	№ раствора (пробирки)					
	1	2	3	4	5	6
Вязкость удельная $\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1$						
Вязкость приведенная $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$						
Вязкость характеристическая $[\eta]$						

Вязкость подвижных жидкостей обычно определяют в капиллярных вискозиметрах, в которых жидкость протекает через капилляр под действием собственного веса или прилагаемого извне давления P . В данной работе время истечения определяют в капиллярном вискозиметре Оствальда (или Уббелоде), который представляет собой U-образную трубку с двумя шариками сверху и внизу. От верхнего шарика отходит капилляр, переходящий в широкую трубку (рис. 9.14). Определяемую жидкость в количестве 10–15 мл отбирают пипеткой и вводят в нижний шарик широкого колена. С помощью груши и трубки, надетой на левое колено, засасывают жидкость из нижнего в верхний шарик так, чтобы она поднялась выше метки a . Дают жидкости свободно вытекать, начиная отсчет времени с момента прохождения ее через верхнюю метку a , и заканчивают при прохождении через нижнюю b .

Измерения времени истечения проводят секундомером 3 раза и берут среднюю величину. Эксперимент начинают с растворителя, переходя затем к растворам от меньшей концентрации к большей. Измерения проводят при постоянном давлении. Относительную вязкость рассчитывают, исходя из закона Пуазейля (9.4):

$$\eta = K \cdot P \cdot \tau; \quad \eta = K \cdot P \cdot \tau_0, \quad (9.18)$$

где τ , τ_0 – время истечения постоянного объема раствора полимера и растворителя;

η , η_0 – вязкость раствора и растворителя;

P – давление, под которым происходит истечение жидкости;

$K = \pi r^4 / 8lV$, где r , l – радиус и длина капилляра, V – объем шарика.



Рис. 9.14. Общий вид капиллярного вискозиметра

При условии близких значений плотностей раствора и растворителя ($\rho \approx \rho_0$) для относительной вязкости имеем:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (9.19)$$

Для более точных расчетов в уравнении (9.19) необходимо учитывать плотность раствора полимера ρ и растворителя ρ_0

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau \cdot \rho}{\tau_0 \cdot \rho_0}. \quad (9.20)$$

Все результаты заносят в табл. 9.1, рассчитывают удельную и приведенную вязкость растворов.

Строят зависимость $\eta_{\text{пр}} = f(C)$ и находят экстраполяцией на нулевую концентрацию величину характеристической вязкости полимера $[\eta]$ в данном растворителе. Подставляя значения K и ε из прил., табл. В.11 в уравнение (9.17), вычисляют среднюю молекулярную массу полимера.

9.3.3. В а р и а н т 2

Содержание работы

1. Приготовить водные растворы золя гидроксида железа с различным содержанием хлорида натрия. Возможно использование растворов полимера (желатин, агар-агар и др.).

2. Определить время истечения приготовленных растворов и растворителя (H_2O) при различных давлениях, пользуясь капиллярным вискозиметром и установкой, схема которой приведена на рис. 9.15.

3. Построить кривые течения для воды и приготовленных растворов в координатах $1/\tau - \Delta P$. Определить предел текучести по Бингаму и пластическую вязкость η^* для структурированных систем.

4. Рассчитать значение эффективной вязкости изученных систем, используя справочные данные о вязкости воды. Построить реологические кривые в координатах $\eta - \Delta P$. Найти разность η_{max} и η_{min} , оценить прочность структуры в системах.

Методика проведения эксперимента

Описание лабораторной установки

Во втором варианте данной лабораторной работы время истечения приготовленных растворов определяют под действием прикладываемого извне разрежения (давления) с помощью капиллярного

вискозиметра Оствальда (или Уббелодде) (рис. 9.14), работа с которым описана в первом варианте. Приготовление золя гидроксида железа приводится в п. 4.11.2. Добавление хлористого натрия в количестве 15–40 мг/л к золю нарушает его агрегативную устойчивость и повышает вязкость системы.

Внешнее давление создается при помощи установки, изображенной на рис. 9.15. Установка включает источник разрежения (водоструйный насос 1), буферную склянку 2, водяной манометр 3, капиллярный вискозиметр 4, помещенный в термостат 5, и систему кранов 6 – 8. До начала измерений 10 мл испытуемой жидкости заливают через воронку мерной пипеткой в правое колено вискозиметра и выдерживают в термостате не менее 10 минут. После термостатирования на правое колено вискозиметра надевают резиновую трубку и соединяют его с системой разрежения. Все соединения установки должны быть герметичными. Измерения проводят, соблюдая следующий порядок работы.

Порядок работы

Вискозиметр краном 6 отключают от установки и в ней создают с помощью водоструйного насоса необходимое разрежение. Разность давлений ΔP измеряют с помощью манометра и регулируют краном 7. Затем, обеспечив нужное давление, насос выключают и перекрывают кран 8. С помощью груши и трубки, надетой на левое колено, перекачивают жидкость из нижнего в верхний шарик вискозиметра выше метки *a*. После этого трубку зажимают пальцами, а вискозиметр соединяют с установкой краном 6 и дают жидкости вытекать под действием созданного разрежения (давления) ΔP . Секундомером измеряют время прохождения жидкости от верхней метки *a* до нижней метки *б*. Измерения проводят 3 раза и рассчитывают среднюю величину.

Вначале вискозиметр калибруют, используя стандартную жидкость, вязкость которой известна. В качестве стандартной жидкости берут воду. Время истечения воды проводят при различных давлениях ΔP (всего 5–6 измерений). Аналогично проводят измерения для растворов полимера или гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Полученные результаты записывают в табл. 9.2. Измерение времени истечения структурированного раствора при каждом давлении проводят только один раз во избежание нарушения его структуры. Вискозиметр промывают водой с помощью водоструйного насоса.

Обработка результатов

По данным табл. 9.2 стоят кривые течения для ньютоновской жидкости (H_2O) и изученных растворов полимера (или золь). Скорость течения $\dot{\gamma}$ может характеризоваться обратным временем $1/t$,

поэтому кривые строят в координатах $1/\tau - \Delta P$. Определяют константу K для воды по уравнению (9.18), используя справочные величины вязкости воды при данной температуре из прил., табл. В.17. Рассчитывают значение эффективной (динамической) вязкости η исследуемых систем. Она пропорциональна произведению $\Delta P \cdot \tau$, и это произведение может быть принято в качестве меры вязкости. Величина $\Delta P \cdot \tau$ для воды постоянна. Строят кривые течения в координатах $\eta - \Delta P$. Оценивают прочность структуры в изученных системах по величине $\eta_{\max} - \eta_{\min}$, величине пластической вязкости η^* и величине переменной структурной вязкости $\eta_{\text{стр}}$.

Пластическую вязкость η^* находят по тангенсу угла наклона линейной (средней) части кривой течения для структурированной системы $1/\tau - \Delta P$. Экстраполяцией этой части кривой определяют величину Бингамовской прочности P_T , согласно уравнению (9.7), из которого следует, что $\eta^* = P/\dot{\gamma} - P_T/\dot{\gamma}$ или $\eta = \eta^* + P_T/\dot{\gamma}$, т. е. вязкость в промежуточной области переменная и состоит из двух частей – постоянной пластической вязкости η^* , соответствующей некоторой степени разрушения структуры, и переменного члена – структурной вязкости $\eta_{\text{стр}} = P_T/\dot{\gamma}$, следовательно, $\eta_{\text{стр}} = \eta - \eta^*$.

Содержание отчета:

Табл. 9.2; графики $1/\tau - \Delta P$; $\eta - \Delta P$; расчет величин η^* , $\eta_{\text{стр}}$.

Таблица 9.2

Стандартная жидкость (H_2O)							
I. Созданное разрежение	ΔP , мм	0	10	20	30	40	50
Время истечения τ , с	(1-е изм.)						
	(2-е изм.)						
	(3-е изм.)						
	$\tau_{\text{ср}} =$						
Скорость течения	$\dot{\gamma} = 1/\tau_{\text{ср}}$, с^{-1}						
Вязкость,	$\eta = \Delta P \cdot \tau$, Па						
Структурированная жидкость (раствор полимера, золи $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaCl}$)							
II. Созданное разрежение	ΔP , мм	0	10	20	30	40	50
Время истечения τ , с	(1 изм.)						
Скорость течения	$\dot{\gamma} = 1/\tau_{\text{ср}}$, с^{-1}						
Вязкость,	$\eta = \Delta P \cdot \tau$, Па						
...							

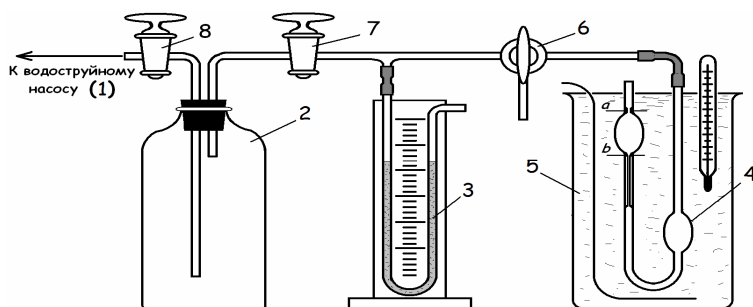


Рис. 9.15. Схема установки для измерения времени истечения раствора под действием внешнего разрежения (давления)

9.3.4. Вопросы и задачи

Перечень контрольных вопросов

1. Что такое структурообразование? Для каких дисперсных систем оно характерно?
2. Какие типы структур образуются в дисперсных системах?
3. Свойства коагуляционных структур. За счет каких сил они образуются?
4. Основные свойства конденсационно-кристаллизационных структур.
5. Что называется тиксотропией и каковы ее особенности?
6. Что такое синерезис и где он проявляется? Приведите примеры.
7. Какие свойства дисперсных систем относятся к структурно-механическим?
8. Что изучает реология и физико-химическая механика?
9. Какие системы называются ньютоновскими, и каким законам они подчиняются?
10. Что такое структурированные (неньютоновские) системы и в чем состоят их особенности?
11. Дайте характеристику реологических кривых течения для структурированных систем.
12. Какое явление называется ползучестью и в каких системах оно проявляется?
13. Объясните, как изменяется вязкость структурированных систем с увеличением внешнего воздействия.
14. Что такое дилатантные материалы?
15. Что называется относительной, удельной и характеристической вязкостью? Как их определяют?
16. Объясните принцип работы капиллярного вискозиметра.
17. Как связаны характеристическая вязкость и молекулярная масса ВМС?

Задачи

1. Определите вязкость золя AgJ, если концентрация дисперсной фазы составляет 12 % (мас.). Плотность AgJ равна $5,87 \text{ г/см}^3$, частицы имеют сферическую форму, а вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

2. Найти относительное увеличение вязкости золя Al_2O_3 , если концентрация дисперсной фазы составляет 9 % (об.), плотность Al_2O_3 $3,8 \text{ г/см}^3$. Вязкость дисперсионной среды равна $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, а плотность 1 г/см^3 .

3. Определите объемную концентрацию золя SiO_2 , если его вязкость больше на 15 % вязкости дисперсионной среды. Частицы дисперсной фазы имеют сферическую форму.

4. Определите вязкость 1 %-ной водной суспензии коалина, если его плотность равна $2,5 \text{ г/см}^3$. Частицы считать сферической формы, вязкость воды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

5. Определите вязкость глицерина, если время истечения его из вискозиметра через капилляр под давлением 200 Па составляет 15 мин. Радиус капилляра $r = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, длина капилляра $l = 5 \cdot 10^{-2} \text{ м}$, объем шарика $V = 1,2 \text{ см}^3$.

6. Какова скорость истечения касторового масла через капилляр вискозиметра длиной $6 \cdot 10^{-2} \text{ м}$, радиусом $r = 5 \text{ мм}$ под давлением 960 Па, если его вязкость составляет $0,987 \text{ Па}\cdot\text{с}$?

7. Вычислите молекулярную массу натурального каучука, если при растворении в толуоле, его характеристическая вязкость $[\eta]$ оказалась равной $0,128 \text{ м}^3/\text{кг}$, а константы уравнения Марка-Куна-Хауинка $K = 5 \cdot 10^{-4}$, $\epsilon = 0,67$.

8. Рассчитайте молекулярную массу полистирола, если характеристическая вязкость его в толуоле $[\eta] = 0,108 \text{ м}^3/\text{кг}$, константа $K = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$, а $\epsilon = 0,62$.

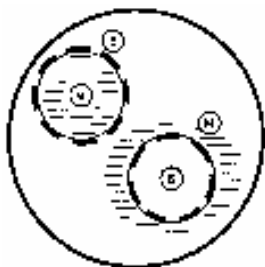
9. Постройте кривую течения 15 %-ной суспензии бентонитовой глины по следующим экспериментальным данным:

$\dot{\gamma}, \text{ с}^{-1}$	280	500	740	970	1400
$P, \text{ Н/м}^2$	25	34	40	46	50

Определите сдвиговую прочность по Бингаму P_T , предельное напряжение сдвига P_m и пластическую вязкость η^* .

10. Рассчитайте значения относительной, удельной, приведенной вязкости натурального каучука, а также его характеристическую вязкость в толуоле, если с помощью капиллярного вискозиметра получены следующие данные:

Концентрация раствора $C, \text{ г/л}$	0	1,5	2,8	3,7	4,2	4,6
Время течения $\tau, \text{ с}$	97,6	105	115	124	130	135



В предыдущих главах были рассмотрены общие закономерности, характерные практически для всех дисперсных систем. Каждый вид дисперсных систем имеет свои специфические особенности, которые определяются, прежде всего, агрегатными состояниями дисперсной фазы и дисперсионной среды, их взаимодействием между собой, размерами и формой частиц дисперсной фазы и т. д. Рассмотрим кратко некоторые конкретные сведения о дисперсных системах различной природы.

10.1. СИСТЕМЫ С ЖИДКОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДОЙ

Системы с жидкой дисперсионной средой отличаются наибольшим многообразием свойств и факторов устойчивости, природа которых, в значительной мере, зависит от агрегатного состояния дисперсной фазы.

Среди этих систем различают *золи* и *суспензии* – системы с твердой дисперсной фазой (Т/Ж); *эмульсии* – системы с жидкой дисперсной фазой (Ж/Ж) и *пены*, в которых дисперсная фаза представлена газом (Г/Ж).

10.1.1. Суспензии и золи (Т/Ж)

Суспензии отличаются от зольей ($l = 10^{-7} - 10^{-5}$ м) большими размерами частиц ($l > 10^{-5}$ м), что приводит к некоторым различиям в основных свойствах этих систем.

Золи получают чаще всего методами *конденсации*, а суспензии, почти всегда, методами *диспергирования*. Для образования *агрегативно устойчивых систем* типа Т/Ж необходимо, кроме нерастворимости твердого вещества в жидкой среде и достижения нужной

степени дисперсности, выполнение еще одного важного условия: присутствия *стабилизатора* в виде ионов, ПАВ, или защитных ВМС, которые препятствуют слипанию частиц. В золях и суспензиях могут проявляться все существующие факторы стабилизации: электростатический, сольватационный, структурно-механический. Регулировать их устойчивость можно путем введения электролитов, а также специальных реагентов: *коагулянтов* и *флокулянтов*. Кроме того, в них возможно самопроизвольное диспергирование при снижении межфазной энергии до минимальных критических значений (для лиофильных систем).

Суспензии являются системами *кинетически неустойчивыми*, поскольку их дисперсность ниже, чем у золей. Поэтому, по сравнению с золями, они осаждаются за сравнительно короткое время. *Молекулярно-кинетические свойства* (броуновское движение, диффузия, осмос) в суспензиях, в отличие от золей, проявляются очень слабо или вообще отсутствуют, так как они образованы частицами больших размеров. *Оптические свойства* (рассеяние и поглощение света) проявляются в суспензиях в проходящем свете, а явление бокового свечения – *опалесценция*, для них не характерна. В суспензиях в большой мере проявляются *поверхностные свойства* (адсорбция ионов и молекул, образование ДЭС), что приводит как к стабилизации суспензий, так и, при определенных условиях, к потере агрегативной и седиментационной устойчивости суспензий. Устойчивость суспензий можно повысить и путем изменения смачивания частиц, например, *гидрофилизацией* поверхности при введении ПАВ.

При высокой концентрации золи и суспензии образуют *гели* и *пасты* – системы с пространственной *коагуляционной* структурой, которая является *тиксотропной* (обратимой), то есть восстанавливается после механического воздействия. Переход в этих системах *коагуляционной* структуры в *конденсационно-кристаллизационную* делает их более механически прочными. В работах П. А. Ребиндера было предложено изменять свойства бетона путем введения предварительно в цемент ПАВ, которые *гидрофобизируют* поверхность и снижают ее смачиваемость, при этом на поверхности создается барьер из углеводородных радикалов, препятствующих гидратации цемента.

Суспензии и золи широко распространены в природе и технике и имеют, особенно суспензии, большое практическое значение. Например, глинистые суспензии используют при бурении, графитовые суспензии – для предотвращения образования накипи в кот-

лах. Суспензии являются основными объектами пищевой, химической, фармацевтической, парфюмерной и других отраслей промышленности, а также сельского хозяйства, широко используются при производстве строительных материалов.

10.1.2. Эмульсии (Ж/Ж)

Эмульсиями называются дисперсные системы, в которых одна жидкость диспергирована в другой жидкости, то есть обе фазы являются жидкими. Согласно классификации по агрегатному состоянию фаз, они обозначаются Ж/Ж.

Необходимым условием образования эмульсий является полная или частичная нерастворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде. Поэтому жидкие вещества, образующие эмульсию, должны различаться по полярности. Практический интерес и наибольшее распространение получили эмульсии, в которых одна фаза вода (полярная фаза), а вторая фаза должна быть неполярной или малополярной жидкостью, называемой, в общем случае, *маслом* (бензол, толуол, керосин, растительные и минеральные масла и т. п.). Эти фазы образуют два основных типа эмульсий: М/В (дисперсия масла в воде) – I тип, или *прямые эмульсии* и В/М (дисперсия воды в масле) – II тип, или *обратные эмульсии* (рис. 10.1).

Примером эмульсии I типа может служить эмульсия, образующаяся при конденсации отработанного пара в двигателях, а из пищевых эмульсий – молоко и сливки. Типичная эмульсия II типа – это сырая нефть, содержащая до 50 % засоленной воды. Обратными пищевыми эмульсиями являются маргарин, сливочное масло, в которых вода диспергирована в сплошной жировой фазе. Тип эмульсии чаще всего определяется объемным соотношением фаз: дисперсной фазой является та жидкость, которая находится в меньшем количестве.

В определенных условиях возможно *обращение фаз* эмульсии, когда при изменении условий или введения каких-либо реагентов, эмульсия данного типа превращается в эмульсию противоположного вида. Определить тип эмульсии можно, например, по ее электропроводности. Так, для водной дисперсионной среды электропровод-

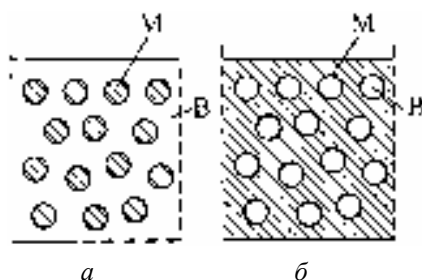


Рис. 10.1. Схема эмульсии М/В (а) и В/М (б)

ность на несколько порядков выше, чем для неводной. Можно оценивать тип эмульсий по способности смешиваться с полярными и неполярными растворителями или растворять полярные и неполярные красители. Необходимо отметить, что возможно образование неводных эмульсий, например, из двух расплавленных металлов или диспергированием ртути в бензоле.

Концентрацию дисперсной фазы в эмульсиях обычно выражают через объемную концентрацию V_d :

$$V_d = \frac{V_{\text{д.ф}}}{V_{\text{д.ф}} + V_{\text{д.с}}} 100 \%, \quad (10.1)$$

где $V_{\text{д.ф}}$ и $V_{\text{д.с}}$ – объемы дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы, V_d эмульсии разделяются на несколько классов:

класс 1: разбавленные эмульсии ($V_d < 0,1 \%$);

класс 2: концентрированные ($0,1 < V_d < 74 \%$);

класс 3: высококонцентрированные ($V_d > 74 \%$);

класс 4: весьма высококонцентрированные (V_d до 99 %).

Граница между классами 2 и 3 ($V_d = 74 \%$) определяется способностью сохранять частицами дисперсной фазы сферическую форму. Эта концентрация соответствует плотнейшей упаковке шаров примерно одного диаметра. Увеличение $V_d > 74 \%$ приводит к деформации частиц и появлению новых свойств, такие эмульсии *полидисперсны*. В них мелкие частицы могут располагаться среди крупных. В еще более концентрированных эмульсиях движение капель почти отсутствует, они существенно деформированы, а дисперсионная среда представляет собой очень тонкие прослойки – эмульсионные пленки (всего 1 %). Такие эмульсии можно резать ножом, они образуют структуру и способны сохранять свою форму (масло, кремы).

Устойчивость эмульсий

Однотипность агрегатного состояния двух смежных фаз определяет особенности устойчивости эмульсий.

Седиментационная устойчивость эмульсий достаточно велика, причем тем больше, чем меньше разница в плотностях дисперсной фазы и дисперсионной среды. В разбавленных эмульсиях, если плотность дисперсной фазы ниже плотности дисперсионной среды, наблюдается "обратная седиментация", то есть частицы дисперсной фазы идут вверх. На процесс седиментации может накладываться процесс *флокуляции*, приводящий к увеличению размера оседаю-

щих агрегатов и, следовательно, к увеличению скорости их оседания. Флокуляция особенно характерна для обратных эмульсий, в которых, из-за низкого значения диэлектрической проницаемости среды, толщина ионной атмосферы может быть невелика, и электростатический фактор стабилизации не может обеспечивать устойчивость к коагуляции. Проблемы стабилизации обратных эмульсий против флокуляции приобрела в последнее время большое значение в связи с использованием водно-топливных эмульсий, содержащих до 30 % H_2O .

Агрегативная устойчивость эмульсий, как и всех дисперсных систем, определяется их *лиофильностью* и *лиофобностью*. Лиофильные эмульсии термодинамически устойчивы и образуются самопроизвольно путем диспергирования жидкости до капель определенного размера. Лиофильных эмульсий немного.

Большинство эмульсий относится к лиофобным системам. Они термодинамически неустойчивы и не могут образовываться самопроизвольно из-за наличия избытка свободной энергии на межфазной поверхности. Эта неустойчивость проявляется в самопроизвольном слиянии капель жидкости друг с другом (*коалесценции*), что может привести к полному разрушению эмульсии и разделению ее на два слоя. Один из слоев соответствует жидкости, образующей дисперсную фазу, а другой – дисперсионную среду.

Агрегативную устойчивость эмульсий характеризуют или скоростью расслаивания эмульсии, или временем жизни отдельных капель в контакте друг с другом или с межфазной поверхностью. Агрегативная устойчивость таких эмульсий возможна лишь в присутствии стабилизатора, препятствующего слиянию частиц. Стабилизатор в этом случае называют *эмульгатором*.

На агрегативную устойчивость эмульсии оказывает влияние концентрация дисперсной фазы. Вероятность контакта двух капель в разбавленных эмульсиях значительно ниже, чем в концентрированных и высококонцентрированных эмульсиях, поэтому разбавленные эмульсии обладают относительно большей агрегативной устойчивостью. По сравнению с суспензиями и золями, где после контакта твердых частиц дисперсной фазы сохраняется граница раздела фаз, при коалесценции граница раздела фаз между каплями исчезает. Это обстоятельство определяет меньшую устойчивость эмульсий. Повышение агрегативной устойчивости эмульсий достигается введением *эмульгаторов*. Эмульгаторы могут быть *гидрофильными* и *гидрофобными*. Наиболее распространенными гидрофильными эмульгаторами являются натриевые (калиевые) соли

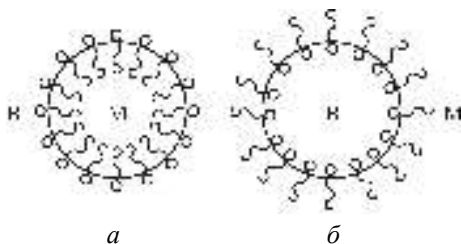


Рис. 10.2. Расположение гидрофильного эмульгатора в прямых (а) и обратных (б) эмульсиях

правилом Ребиндера: неполярный радикал обращен к неполярной жидкости, а полярная группа – к полярной.

В эмульсиях прямого типа полярные части эмульгатора находятся на наружной стороне капель масла и препятствуют их сближению (а). Эти же вещества в эмульсиях обратного типа В/М адсорбируются полярными группами на внутренней поверхности капель воды (б) и не мешают их слиянию. Эмульсии обратного типа лучше стабилизировать ПАВ, растворимыми в масле, то есть олеофильными или гидрофобными.

Эффективность эмульгаторов принято характеризовать соотношением между гидрофильной и гидрофобной частями молекул ПАВ. От этого же соотношения зависит поверхностная активность молекул. Короткоцепочечные ПАВ лучше втягиваются в воду (преобладает гидрофильное взаимодействие). Противоположный эффект наблюдается в случае длинноцепочечных ПАВ. Они находятся в масле (преобладает гидрофобное или лиофильное взаимодействие (рис. 10.3)).

Для образования адсорбционного слоя необходимо уравновешивание гидрофильного и гидрофобного взаимодействия и установление определенного

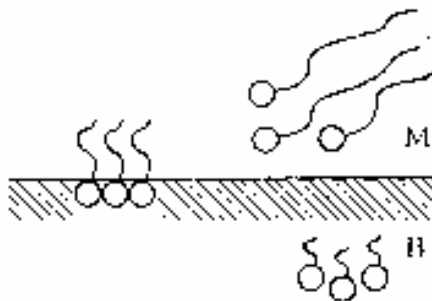


Рис. 10.3. Схема расположения молекул ПАВ с разной длиной углеводородного радикала на границе вода – масло

жирных кислот, которые лучше растворяются в воде, чем в углеводородах. Они являются поверхностно-активными веществами (ПАВ) и способны стабилизировать прямую эмульсию типа "М/В" (рис. 10.2). Ориентация адсорбционного слоя ПАВ происходит в соответствии с *правилом*

гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), когда наблюдается оптимальное соотношение действия воды и масла на молекулы ПАВ. Иногда это соотношение называют ГОС (*гидрофильно-олеофильное соотношение*). Величина ГЛБ является эмпирической безразмерной величиной. Для ста-

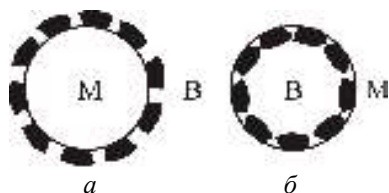


Рис. 10.4. Стабилизация прямой (а) и обратной (б) эмульсий гидрофильными порошками

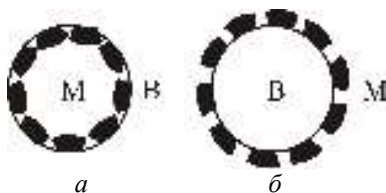


Рис. 10.5. Стабилизация прямой (а) и обратной (б) эмульсий гидрофобными порошками

билизации эмульсий В/М она составляет 3...6, а для эмульсий М/В – 8...16 (см. прил., табл. В.12).

Роль эмульгаторов могут выполнять и измельченные порошки. Действие твердых эмульгаторов основано на их способности избирательно смачиваться одной из фаз: водой или маслом. При стабилизации порошками возникает структурно-механический барьер. Крупинки порошка, размер которых меньше капелек эмульсии, прилипают к поверхности капелек, образуя как бы твердую броню, препятствующую коалесценции.

Если порошок гидрофильный, то есть лучше смачивается водой (оксиды и гидроксиды металлов, силикаты, карбонаты, сульфаты, глина, мел), то они закрепляются со стороны воды. Защитный слой у прямой эмульсии образуется со стороны дисперсионной среды (рис. 10.4, а), а у обратной – со стороны дисперсной фазы (рис. 10.4, б). Такая броня лучше стабилизирует эмульсию М/В. Устойчивое положение частиц на границе между водой и маслом экранирует дисперсную фазу и противостоит процессу коалесценции, что обеспечивает устойчивость эмульсии.

Гидрофобные порошки, которые не смачиваются водой (сажа, металлы и их сульфиды, парафины, стеарины, фторопласты), лучше смачиваются неполярными растворителями (маслом). Поэтому расположение таких частиц будет обратным тому, что показано на рис. 10.4. В прямых эмульсиях частицы порошка находятся в дисперсной фазе, а в обратных – в дисперсионной среде (рис. 10.5). Следовательно, гидрофобные порошки лучше стабилизируют эмульсию В/М.

Необходимо отметить, что порошок должен быть высокодисперсным, однако слишком высокодисперсный порошок является плохим эмульгатором.

Получение и разрушение эмульсий

Эмульсии можно получать искусственно в результате механического диспергирования жидкостей (перемешиванием, встряхиванием, вибрацией, ультразвуком), а также при замене растворителя в истинном растворе. Самопроизвольно могут образовываться только лиофильные эмульсии при снижении поверхностного натяжения до минимальной критической величины. Эффективность механического диспергирования жидкостей повышается в присутствии эмульгаторов и *подчиняется правилу Банкрофа*: гидрофильные эмульгаторы способствуют образованию эмульсии типа М/В, а гидрофобные – В/М. При этом в дисперсном состоянии остается та фаза, которая обладает большей устойчивостью при данном эмульгаторе.

Для получения и стабилизации эмульсий часто применяют *гомогенизацию*. Это способ, характерный только для эмульсий, состоит в продавливании жидкости через отверстия. При этом струйки жидкости распадаются на капли и образуют частицы дисперсной фазы. Гомогенизация позволяет получить систему, близкую к монодисперсной. Для повышения устойчивости эмульсии грубодисперсные эмульсии продавливают через отверстия меньших размеров. Это позволяет уменьшить размеры капель и увеличить седиментационную устойчивость эмульсии. Например, применяют гомогенизацию молока, которая снижает размер жировых капель на 1–2 порядка, что увеличивает время хранения продукта.

Часто возникает необходимость в разрушении эмульсий. *Деэмульгирование*, или разрушение эмульсий, может происходить самопроизвольно или под действием *деэмульгаторов*. Самопроизвольное разрушение характерно только для лиофобных систем. Несамостоятельное разрушение эмульсий можно сделать следующим образом. Если на эмульсию М/В воздействовать электролитом с многовалентным ионом, то он образует с ионогенной группой эмульгатора нерастворимое соединение, и стабилизация эмульсии нарушается. Многовалентные ионы также нейтрализуют заряд на поверхности капель и сжимают ДЭС, что способствует их коалесценции. Влияние электролитов подчиняется правилу Шульца–Гарди, но возможно и проявление явлений неправильных рядов, связанных с перезарядкой поверхности. Можно применять ПАВ, вытесняющие эмульгатор из поверхностного слоя, но не стабилизирующие эмульсию. Например, амиловый спирт может разрушить эмульсию М/В, но он не обладает способностью образовывать структурные слои.

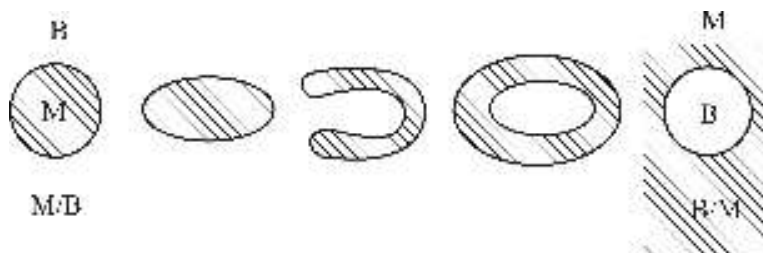


Рис. 10.6. Схема превращения прямой эмульсии М/В в обратную В/М

Деэмульгирование может происходить также в результате действия механических и физических факторов (центрифугирования, фильтрования, действия электрического поля, ультразвука, изменения температуры и pH). Так, при нагревании или охлаждении может происходить изменение фазового состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды. Эмульсия при этом может превратиться в пену или суспензию, то есть система Ж/Ж перейдет в систему Г/Ж или Т/Ж. Механическое воздействие способствует вытеснению эмульгатора более поверхностно-активными веществам.

В качестве разрушения эмульсий можно рассматривать и процесс обращения фаз эмульсии, который заключается в превращении эмульсии одного типа в эмульсию обратного типа. Этот переход осуществляется в несколько стадий (рис. 10.6). На рисунке показан переход прямой эмульсии М/В в обратную В/М. Вначале капли дисперсной фазы растягиваются и превращаются в пленки и нити. Эти пленки охватывают дисперсионную среду исходной эмульсии. Когда этот охват завершится, то дисперсионная среда исходной эмульсии превращается в дисперсную фазу новой эмульсии.

Обращение фаз в эмульсиях можно наблюдать и при добавлении эмульгатора, стабилизирующего эмульсию противоположного типа, а также при изменении температуры, интенсивном перемешивании. Например, при сепарировании молока, получении топленого масла, разрушении нефтяных эмульсий при переработке сырой нефти.

Значение эмульсий

Эмульсии имеют широкое распространение в природе, различных химических технологиях и технике. Например, в процессах эмульсионной полимеризации, при переработке натуральных и синтетических латексов, получении пищевых продуктов (молоко,

сливочное масло, майонез, маргарин), приготовлении фармацевтических препаратов и т. д. Для процессов механической обработки большое значение имеют эмульсионные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ).

Сырая нефть представляет собой эмульсию В/М, стабилизированную маслорастворимыми ПАВ (парафинами, асфальтенами). Обезвоживание сырой нефти, которое осуществляется в нефтеперерабатывающей промышленности, представляет собой процесс необходимый, так как попадание воды, особенно содержащей сероводород, приводит к интенсивной коррозии аппаратуры.

Эмульсии играют большую роль в жизнедеятельности человека. Кровь образует эмульсию, в которой дисперсной фазой являются эритроциты, а эмульгатором – белки. Продукты перед усвоением организмом должны переводиться в эмульгированное состояние. В качестве эмульгатора выступает желчь. Процесс эмульгирования осуществляется в желудке при $\text{pH} \sim 8\text{--}8,5$. Лекарственные препараты часто представляют из себя эмульсии, причем для внутреннего применения используют эмульсию М/В, а для наружного – В/М, так как кожа человека препятствует прохождению воды, но легко пропускает другие жидкости.

10.1.3. Пены (Г/Ж)

Пена представляет собой систему ячеек из пузырьков газа, связанных друг с другом разделяющими пленками, в общий каркас.

В пенах дисперсной фазой является газ, но по своей природе они близки к высококонцентрированным эмульсиям ($V_d > 70\%$), то есть когда газообразная фаза занимает почти весь объем. Поэтому их часто называют *газовыми эмульсиями*. Для характеристики пен используют величину K (*кратность пены*), равную отношению объема пены V_n к объему жидкости в ней $V_{ж}$:

$$K = V_n / V_{ж}. \quad (10.2)$$

По сравнению с золями, пены обладают более низкой степенью дисперсности и получаются как с помощью конденсационных методов, так и диспергационных. Для пен характерна низкая термодинамическая устойчивость, поэтому в них активно протекают самопроизвольные процессы в направлении коалесценции, связанные с уменьшением поверхностной энергии. Даже в стабильных пенах наблюдается *старение*, то есть увеличение размеров крупных пу-

зырьков за счет мелких, представляющее из себя процесс *изотермической перегонки*. Это объясняется большим давлением Лапласа в мелких пузырьках по сравнению с крупными.

Устойчивость пен зависит от ее пленочного каркаса. Если пена образована низкомолекулярным веществом, то устойчивость ее невелика. Для получения устойчивой пены необходимо присутствие стабилизатора, который называют *пенообразователем*. Пенообразователями являются ПАВ, которые делятся на две группы: *слабые и сильные* (пенообразователи I и II рода). К слабым относятся вещества, которые не образуют адсорбционных слоев с повышенными механическими свойствами. Такие вещества увеличивают устойчивость пен всего на несколько минут. Сильные пенообразователи образуют адсорбционные структурированные слои. Такими являются те же вещества, которые служат эмульгаторами (мыла, белки, ВМС, а также порошки). Устойчивость пены в их присутствии зависит от прочности адсорбционных слоев, образующих стенки газовых пузырьков. Большую роль в процессах стабилизации пен играет *эффект Марангони-Гиббса*, который заключается в том, что в местах утончения пленки возрастает поверхностное натяжение жидкости σ , и ПАВ вместе с жидкостью перетекают из мест с малым поверхностным натяжением в места с повышенным значением σ . Это приводит к "самозалечиванию" пленок и стабилизации системы.

Пены широко используют во многих технологических процессах, например, в пищевой, химической, парфюмерной промышленности, при производстве строительных материалов, в процессах флотации, при проявлении моющего действия мыл, а также в действии пенных огнетушителей. Но не всегда образование пены играет положительную роль. Иногда пенообразование становится помехой для проведения некоторых процессов (при перегонке и выпаривании растворов, при стирке и т. д.). В этих случаях приходится предотвращать образование пен и проводить *пеногашение*, т. е. разрушение пен. Для этого применяют различные способы: механическое или термическое воздействие, ультразвуковые и акустические методы, а также введение *пеногасителей*. Последние представляют собой чаще всего ПАВ: растительные масла, жирные кислоты, эфиры, спирты, которые разрушают или вытесняют стабилизатор-пенообразователь, но сами не стабилизируют систему.

10.2. СИСТЕМЫ С ГАЗООБРАЗНОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДОЙ

10.2.1. Аэрозоли (Т/Г, Ж/Г)

Системы с газообразной дисперсионной средой называются *аэрозолями*. В них дисперсная фаза может быть двух типов: жидкой и твердой. К первому типу относятся *туманы*, ко второму типу – *дымы*, а при более грубой дисперсности – *пыли*, *порошки*. Иногда в аэрозоле присутствуют две фазы: твердая и жидкая. Такой аэрозоль называют *смогом*. Он часто встречается в атмосфере промышленных городов.

Аэрозоли получают как методами *диспергирования*, так и методами *конденсации*. Диспергирование лежит в основе получения и использования многих препаратов и материалов (диспергирование топлива в форсунках, распыление ядохимикатов, нанесение защитных покрытий, лаков, красок). Более однородные и высокодисперсные аэрозоли получают конденсационными методами. В основе этих методов как природных, так и производственных, лежит создание пересыщенных состояний и образование центров конденсации. Например, образование туманов в природе происходит в результате пересыщения, создаваемого перепадом температур, а наличие дыма и пыли в воздухе ускоряет процесс конденсации.

Оптические свойства аэрозолей аналогичны таковым для золь и зависят от размера частиц. Опалесценция в аэрозолях подчиняется, в основном, уравнению Релея. Оптические свойства аэрозолей позволяют использовать эти системы для светомаскировки. На оптических свойствах основаны методы измерения концентрации и размеров частиц в аэрозолях.

Аэрозоли отличаются крайней агрегативной неустойчивостью, хотя их кинетическая устойчивость при малом размере частиц и низкой концентрации должна быть высокой. Однако из-за небольшой вязкости и плотности дисперсионной среды в них затруднена стабилизация частиц дисперсной фазы, что приводит к нарушению кинетической устойчивости и быстрому оседанию частиц, подобно суспензии.

Стабилизация аэрозолей возможна при образовании защитных слоев за счет адсорбции примесей, молекул и ионов одинакового заряда. В аэрозолях частицы могут иметь заряды одинакового и разного знаков, поскольку их появление определяется случайным столкновением частиц, а ДЭС не имеет диффузной части, как в жидких средах. Скорость броуновского движения в аэрозолях ве-

лика, поэтому коагуляция в них протекает быстро, особенно при наличии противоположно заряженных частиц.

Аэрозоли имеют большое практическое значение и играют важную роль в природе и народном хозяйстве. Это связано, прежде всего, с повышенной реакционной способностью веществ в пылевидном и капельно-жидком состоянии. Задача управления устойчивостью аэрозолей стоит очень остро. В одних отраслях надо поддерживать стабильность аэрозольных систем (дымовые завесы, опрыскивание, увлажнение), в других – необходимо обеспечивать их эффективное разрушение (улавливание дыма, пыли, тумана). Многие аэрозоли являются взрывоопасными или представляют опасность для здоровья (цементная и угольная пыль, аэрозоли при производстве муки, сахара, кислотные туманы при получении H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 и др.). Порошки можно рассматривать как разрушенные аэрозоли (*аэрогели*) – системы со скоагулированной дисперсной фазой. Они широко применяются на практике, а их свойства зависят от дисперсности (наполнители для резин, кроющая способность красок, марки цемента, сорта муки, вкусовые качества кофе). Разрушение аэрозолей сводится к устранению стабилизирующих факторов. В отличие от систем с жидкой дисперсионной средой, здесь нельзя применять электролиты.

Большинство методов разрушения аэрозолей связано с интенсификацией процессов коагуляции, коалесценции, прилипания к поверхности стенок фильтров, а также седиментации. Наиболее распространенными являются: *пылеулавливание, смачивание, фильтрация* и *электрические способы*. Крупные частицы осаждаются в пылевых камерах, так как при изменении направления газовые потоки теряют скорость и оседают. Применяют фильтры с извилистыми порами (фильтры Петрянова), а также мокрые пылеуловители, скрубберы, в которых частицы смачиваются и осаждаются на дно.

Для высокодисперсных аэрозолей используют электрические фильтры, в которых частицы, заряжаясь при движении, затем разряжаются на противоположно заряженных электродах. Эффективными способами управления устойчивостью аэрозолей является распыление в них гигроскопических веществ (CaCl_2 , AgI), а также веществ, содержащих противоположно заряженные частицы (песок). Распыление таких веществ, например, в облаках, приводит к ускорению конденсации тумана и выпадению осадков в виде дождя и снега.

10.3. СИСТЕМЫ С ТВЕРДОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДОЙ

Наиболее распространенными в природе и технике являются системы с твердой дисперсионной средой. В них газовые, жидкостные или твердые включения распределены в объеме твердой фазы и составляют дисперсную фазу. В результате образуются дисперсные системы типа: газ в твердом (Г/Т), жидкость в твердом (Ж/Т) и твердое в твердом (Т/Т).

Образование дисперсных систем с твердой дисперсионной средой часто является результатом протекания в системе *структурообразования*, при котором она превращается в материал с ценными свойствами. Приобретение новых свойств дисперсными системами лежит в основе методов получения твердых материалов и определяется процессами отвердевания систем с газообразной или жидкой дисперсионными средами. Все системы с твердой дисперсионной средой относятся к связнодисперсным системам, поэтому их можно рассматривать как системы, имеющие бесконечно большую вязкость дисперсионной среды. В таких системах процессы коагуляции, связанные со снижением поверхностной энергии, протекают очень медленно и имеют форму *перекристаллизации*, или *изотермической перегонки*.

Системы типа Г/Т бывают грубо- и высокодисперсными. К ним относятся пемзы, губки, пенопласты, пеностекло, пенобетон и т. д. Они легки, прочны, плохо проводят тепло, поэтому могут служить строительными и термоизоляционными материалами. Их часто называют *твердыми пенами*. Высокодисперсные пористые материалы являются эффективными адсорбентами.

По аналогии с эмульсиями, системы с жидкой дисперсной фазой и твердой дисперсионной средой (Ж/Т) иногда считают *твердыми эмульсиями*. Они очень важны для существования живых организмов. В таких системах жидкостные включения образуют непрерывную систему взаимосвязанных прослоек и каналов. Это – ткани растений и животных, живые клетки, а также почва, грунт, бумага, продукты питания и др.

Наибольшее значение имеют системы Т/Т. К ним относятся горные породы, металлические сплавы, пластмассы, драгоценные камни, эмали. Например, драгоценные камни – это дисперсия различных окислов в кварце или кристаллическом кремнеземе (SiO_2). Цветные стекла, например рубиновые, изготовленные еще М. В. Ломоносовым, представляли собой дисперсию золота в стекле. Эмали –

это легкоплавкие стекла с различными диспергированными пигментами. Металлические сплавы – важный класс дисперсных систем Т/Т, механические свойства которых в значительной мере зависят от строения, отвечающего различной степени раздробленности дисперсной фазы. Например, *аустенит* – это истинный твердый раствор, *мартенсит* – ультрамикрогетерогенная система, *перлит* – микрогетерогенная система. Для систем Т/Т, из всех наиболее типичных свойств, лучше всего выражена способность к светорассеиванию. Даже термин *опалесценция* произошел от названия минерала *опал*, обладающего сильно выраженной способностью рассеивать свет.

10.4. РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ВМС)

10.4.1. Растворы ВМС как дисперсные системы

Изучение природы высокомолекулярных соединений и возможностей их переработки тесно связано с изучением *растворов* ВМС. Длительное время считалось, что растворы ВМС относятся к коллоидным (высокодисперсным) системам. Однако научные открытия, сделанные в XX столетии, изменили представление о растворах ВМС и указали их место в ряду дисперсных систем. В настоящее время учение о полимерах превратилось в большой самостоятельный раздел химических наук.

В растворах высокополимеров вещества диспергируются до отдельных молекул, и их сходство с типичными золями состоит в том, что в обеих системах содержатся частицы большого размера. В золях – это мицеллы, а в растворах ВМС – макромолекулы, близкие по размерам к мицеллам. Из-за больших размеров молекул ВМС молекулярно-кинетические свойства их растворов выражены слабее, по сравнению с растворами низкомолекулярных веществ, что характерно для типичных коллоидных систем. Однако сравнительное изучение высокодисперсных систем и растворов высокополимеров показало принципиальное различие их свойств.

Действительно, растворы ВМС обладают *дисперсностью* (определенным размером частиц), но в них отсутствует *гетерогенность* – один из существенных признаков дисперсных систем. Растворы ВМС, как доказали работы В. А. Каргина и сотрудников, представляют собой обратимую гомогенную систему, то есть относятся к *истинным растворам*, обладающим *термодинамической*

устойчивостью. Они способны образовываться самопроизвольно и являются агрегативно устойчивыми без введения стабилизатора.

Из истинного раствора ВМС, при замене растворителя на тот, в котором ВМС не растворяется, можно получить высокодисперсную систему – *золь*. Например, натуральный и синтетический каучуки растворимы в углеводородах и не растворимы в воде. Поэтому они образуют в водной среде коллоидные дисперсии полимеров – *латексы*, в которых частицы стабилизированы ПАВ. Они, как правило, заряжены отрицательно и при добавлении электролитов с многовалентными катионами коагулируют в соответствии с правилом Шульца–Гарди.

В то же время макромолекулы ВМС можно рассматривать как самостоятельную фазу. Действительно, в зависимости от природы растворителя, форма макромолекулы бывает различной. Она может быть вытянута или свернута в клубок – *глобулу*. В последнем случае глобулу как компактное образование можно считать новой фазой. Строение глобул обеспечивает им устойчивость путем определенной ориентации углеводородных цепей и функциональных групп, при которой достигается минимальная поверхностная энергия на границе макромолекула – среда. Таким образом, растворы полимеров в определенных условиях могут быть *лиофильными высокодисперсными гетерогенными* системами, образующимися самопроизвольно, устойчивость которых зависит в основном от энтропийной составляющей и определяется гибкостью полимерных цепей.

Однако часто растворы полимеров считают и не гомогенными истинными растворами, и не гетерогенными системами, а *переходными* между ними, способными в различных случаях проявлять те или иные свойства, а также одновременно проявлять только им присущие *специфические* свойства.

Так, под влиянием электролитов в растворах полимеров может происходить помутнение, изменение вязкости, то есть явления, которые наблюдаются при коагуляции высокодисперсных систем. Однако природа этих явлений иная. Коагуляция лиофобных зольей происходит под влиянием небольших количеств электролита и является, практически, необратимым процессом. Причина ее состоит в снижении основного фактора стабилизации – заряда поверхности и сжати ДЭС. Выделение из раствора ВМС происходит при добавлении большого количества электролита и связано с уменьшением растворимости ВМС в концентрированном растворе электролита. Выделение из растворов ВМС макромолекулы под действием

электролитов называют *высаливанием*. Оно является, в отличие от коагуляции, вполне обратимым процессом. Причем, чем сильнее ион в электролите способен связывать растворитель (обычно это анионы), тем лучше он будет высаливать молекулы полимера. Высаливание имеет большое практическое значение во многих технологических процессах. Электролиты, кроме того, уменьшая гидратацию молекул ВМС, могут способствовать их ассоциации и образованию структур в растворах ВМС. Самопроизвольный процесс перехода раствора полимера в структурированную систему называется *застудневанием*, аналогично *гелеобразованию*.

Старение растворов ВМС, которое выражается прежде всего в изменении их вязкости при стоянии, ранее связывали с процессом агрегирования, как в типичных коллоидных системах. В настоящее время старение растворов ВМС объясняется воздействием на цепи макромолекулы кислорода и некоторых других веществ, вызывающих деструкцию макромолекул. Возможно, наоборот, связывание отдельных молекул ВМС в более крупные образования. Это приводит в первом случае – к снижению вязкости, а во втором – к ее повышению.

К специфическим свойствам макромолекул ВМС относится и то, что при взаимодействии с растворителем они способны к *набуханию* – увеличению объема и массы ВМС за счет поглощения низкомолекулярного растворителя. Набухание бывает *ограниченным* и *неограниченным*. Неограниченное набухание заканчивается растворением, а ограниченное – приводит к образованию структурированных систем (*студней*), подобных *гелям*, которые получаются из коллоидных растворов. Эти свойства ВМС более подробно рассматриваются в п. 10.4.2.

10.4.2. Коллоидно-химические свойства ВМС

Различают *природные* и *синтетические* высокомолекулярные соединения. Природные – это белки, целлюлоза, крахмал, формирующие растительный и животный мир и входящие в состав продуктов питания. На основе синтетических ВМС получают материалы, обладающие рядом качеств и свойств, не доступных природным материалам. Химическая, пищевая и другие технологии основаны на широком использовании как природных, так и синтетических ВМС. Следовательно, возникает необходимость изучения коллоидно-химических свойств растворов ВМС, которые играют особую роль в самых различных отраслях промышленности.

Все дисперсные системы по агрегативной устойчивости делятся, как известно, на *лиофобные и лиофильные*. Кроме типичных представителей лиофильных систем – растворов мицеллообразующих ПАВ, *растворы полимеров* можно также рассматривать как *лиофильные высокодисперсные* (коллоидные) системы. Они образуются самопроизвольно и являются термодинамически устойчивыми и обратимыми системами.

С точки зрения термодинамики очевидно: для того чтобы произошло самопроизвольное растворение полимера, изменение энергии Гиббса в этом процессе должно быть отрицательным. Поскольку $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, то при $\Delta G < 0$, $\Delta H - T\Delta S < 0$. Это может быть в случае, если $\Delta H < 0$, т. е. теплота при растворении выделяется. Если же $\Delta H > 0$, то необходимо, чтобы $T\Delta S > \Delta H$, а изменение энтропии было бы больше нуля ($\Delta S > 0$). Первое условие (отрицательный тепловой эффект) – выделение тепла соблюдается при растворении полярных полимеров в полярных растворителях. Некоторые полимеры способны растворяться с поглощением тепла ($\Delta H > 0$), поэтому для них играет основную роль энтропийный фактор. Например, при растворении неполярных ВМС в углеводородах. Действительно, изменение энтропии при растворении практически всегда больше нуля, что объясняется ростом термодинамической вероятности состояния макромолекул при растворении, причем энтропийный член может достигать достаточно больших значений, особенно для макромолекул с гибкими цепями. Однако и отрицательное изменение энтропии не исключено. Тогда растворение становится возможным только для $\Delta H < 0$ и при достижении критической температуры $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$. Такая температура в ряде случаев недостижима и полимер оказывается нерастворимым.

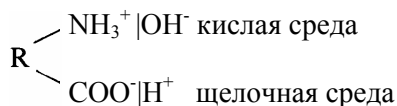
Высокомолекулярные соединения и их растворы обладают рядом свойств, характерных для типичных высокодисперсных систем, но в то же время, как уже упоминалось (п.10.4.1), они способны проявлять специфические, только им присущие свойства. Поскольку ВМС имеют размеры, близкие к размерам коллоидных частиц, то и свойства растворов ВМС, зависящие от величины частиц, т. е. дисперсности, будут идентичными этим свойствам в коллоидных системах. К таким свойствам относятся: малая скорость диффузии, низкое осмотическое давление, способность задерживаться пористыми перегородками, светорассеяние, коагуляция, способность к структурообразованию. К специфическим свойствам

относятся свойства, обусловленные формой и структурой макромолекул: способность к набуханию, коагуляция в форме желатинирования и высаливания, особые реологические свойства и др.

Полиэлектролиты

Некоторые высокомолекулярные соединения так же, как и низкомолекулярные, могут быть электролитами (*полиэлектролитами*). Они содержат ионогенные группы и в растворах способны распадаться на ионы. Полиэлектролиты, содержащие кислотную группу ($-\text{COOH}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$), способны диссоциировать как *кислоты*, т. е. отщеплять ион водорода и заряжаться отрицательно (*анионные* полиэлектролиты). Высокомолекулярные вещества, содержащие основную группу ($-\text{NH}_3\text{OH}$) способны отщеплять ион гидроксила и проявлять себя *основанием*. При этом макромолекула заряжается положительно (*катионные* полиэлектролиты). Все высокомолекулярные электролиты хорошо растворяются в полярных растворах.

Существуют полиэлектролиты, которые содержат как кислотную, так и основную группы, и являются *амфотерными* соединениями (*амфолитами*). К этому классу относят белки, ведущие себя в водной среде одновременно как *кислота* и как *основание*. Как полиаминокислоты они содержат карбоксильную группу и аммонийное основание. Степень диссоциации группы зависит от pH среды:



При равенстве степеней диссоциации заряд амфотерного электролита компенсируется и наступает *изоэлектрическое состояние*. Обширный класс пищевых белков: желатин, альбумин, коллаген, кератин, фиброин, казеин, относятся к амфотерным электролитам, и *изоэлектрическая точка* (ИЭТ) для каждого из них достигается при определенных значениях pH.

Необходимо отметить, что значение pH, отвечающее нейтральному состоянию, не является постоянным и равным семи, а зависит от природы аминокислоты, образующей белок. Изоэлектрическая точка большинства белков лежит в кислой среде. Так, у казеина она равна 4,6, у желатина 4,7, а у гемоглобина 6,7. Свойства белка в изоэлектрической точке изменяются. Такие свойства, как электропроводность, сольватация, осмотическое давление, вязкость, стано-

вятся минимальными, а коагуляция – максимальной. Это объясняется тем, что молекула белка в ИЭТ электронейтральна и сворачивается в более плотный с меньшими размерами клубок, а потеря заряда снижает агрегативную устойчивость раствора полимера.

Изучение полиэлектролитов имеет большое значение для понимания механизмов биологических процессов в живых клетках с участием белков, разработки эффективных технологий продуктов питания, а также разделения дисперсий и очистки воды с помощью полиэлектролитов – флокулянтов.

Набухание

Образование раствора полимера происходит при взаимодействии его с растворителями и имеет свои особенности. Они связаны с большими размерами макромолекул и гибкостью полимерных цепей. В отличие от растворения низкомолекулярных веществ, где скорость диффузии молекул растворяемого вещества и растворителя практически одинакова, при растворении полимеров процесс смешения происходит очень медленно. Это объясняется различием в скоростях диффузии больших макромолекул и небольших молекул растворителя. В результате замедленной скорости смешения процесс протекает в две стадии – *набухание* и *растворение*, причем вторая стадия наступает через довольно длительный промежуток времени, или растворения вообще не происходит.

В общем случае *набуханием* называется процесс поглощения полимером больших количеств низкомолекулярной жидкости, приводящий к сильному увеличению объема и массы ВМС. Он протекает самопроизвольно и количественно характеризуется *степенью набухания* α , которая показывает относительное увеличение массы ВМС, т. е. количество жидкости, поглощенное единицей массы полимера при данной температуре:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{m_{\text{ж}}}{m_0}, \quad (10.3)$$

где m_0 , m – масса ВМС до и после набухания;

$m_{\text{ж}}$ – масса поглощенной жидкости.

Степень набухания может выражаться и через изменение объема полимера:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{V_{\text{ж}}}{V_0}, \quad (10.4)$$

где V_0 , V – объем исходного и набухшего полимера;

$V_{\text{ж}}$ – объем поглощенной жидкости.

Степень набухания выражают в долях или в процентах. Она может изменяться в широких пределах. Например, для крахмала – это единицы процентов, для белков – сотни процентов, а некоторые природные ВМС имеют степень набухания в несколько тысяч процентов.

Степень набухания α изменяется со временем. Типичные кривые кинетики набухания представлены на рис. 10.7.

Набухание может быть *ограниченным* (кривые 1, 2) и *неограниченным* (кривая 3). В случае ограниченного набухания макромолекулы поглощают жидкость, но сами практически не растворяются. Для таких систем кинетические кривые имеют горизонтальные участки, т. е. степень набухания через время τ_{\max} достигает максимального и постоянного значения α_{\max} . Величина τ_{\max} указывает на время, необходимое для установления равновесия в системе, а α_{\max} характеризует предельную равновесную степень набухания полимера. Она неодинакова для различных систем. Обе величины τ_{\max} и α_{\max} являются важными параметрами, определяющими способность полимера поглощать низкомолекулярную жидкость при данной температуре. Примеров ограниченного набухания много: набухание зерна, целлюлозы, желатина в холодной воде, поливинилхлорида в ацетоне. Ограниченное набухание наблюдается тогда, когда макромолекулы взаимодействуют между собой сильнее, чем с молекулами растворителя.

Неограниченное набухание заканчивается растворением, например каучуков в углеводородах, желатина в горячей воде. Процесс набухания избирателен, он зависит от природы ВМС и протекает в средах, способных сольватировать макромолекулы. При взаимодействии полярного ВМС с полярным холодным растворителем (например, белка в воде) или неполярным ВМС с неполярным холодным растворителем (например, каучука в бензоле) имеет место ограниченное набухание. Этот вид набухания характерен для сшитых полимеров. Образующаяся в них пространственная сетка препятствует неограниченному набуханию. Вид набухания и его скорость в значительной степени зависят от температуры раство-

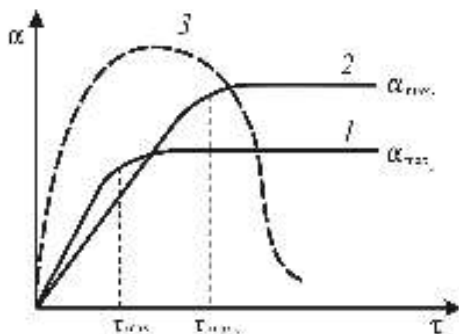


Рис.10.7. Зависимость степени набухания для ограниченно (1, 2) и неограниченно (3) набухающих полимеров

рителя. Для одного и того же растворителя при разных температурах можно наблюдать как ограниченное, так и неограниченное набухание.

Как правило, процесс набухания протекает в несколько этапов. На первом этапе происходит диффузия молекул растворителя в молекулы ВМС и сольватация тех участков молекул, которые имеют сродство к данной жидкости. В полярных растворителях – это полярные группы, а в неполярных средах – неполярные радикалы. Сольватация сопровождается отрицательным тепловым эффектом, т. е. процесс экзотермический. Обычно теплота сольватации называется *теплотой набухания*. Жидкость, "связанная" в сольватные оболочки, изменяет свои физические и химические свойства: уменьшается ее диэлектрическая постоянная, увеличивается удельный вес, понижается температура замерзания. Объем растворителя уменьшается и, следовательно, также уменьшается общий объем системы V_c по сравнению с суммой объемов исходного полимера $V_{\text{ВМС}}$ и растворителя V_p . Это явление получило название *контракции* ΔV :

$$\Delta V = V_c - (V_{\text{ВМС}} + V_p). \quad (10.5)$$

Контракция является следствием уплотнения системы в результате протекания процессов сольватации. Сольватация молекул ВМС приводит к разрыву слабых связей в макромолекулах, и их межмолекулярное взаимодействие уменьшается. На втором этапе происходит перемещение самих макромолекул, и они приобретают способность диффундировать в среду. В системе образуются фазы более концентрированного и разбавленного по полимеру раствора. Возникает осмотическое всасывание растворителя, в результате которого сильно увеличивается объем набухшего полимера. Теплота здесь не выделяется. Роль полупроницаемой мембраны играет *эластичный гель* (студень), который получается в результате образования между молекулами полимеров пространственных сеток, ячейки которых заполнены растворителем. Эластичные гели или студни не теряют свою эластичность даже при высушивании, в отличие от хрупких гелей, образованных жесткими частицами (SiO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5). Через некоторый промежуток времени, определяемый диффузией больших полимерных молекул, концентрация в системе может выравняться, и раствор станет однородным. Однако он может остановиться на стадии набухания и не будет зависеть от времени контакта полимера и растворителя.

При набухании и связанным с ним увеличении объема развивается большое давление, которое называется *давлением набухания*.

Его можно рассчитать по формуле

$$P = k \cdot m_0^\alpha, \quad (10.6)$$

где k – коэффициент, зависящий от природы ВМС, растворителя и температуры;

m_0 – содержание сухого вещества;

α – коэффициент, равный приблизительно 3.

Для некоторых пищевых масс (гороха, бобов) давление набухания может достигать сотен атмосфер. В древности это явление использовали для раскалывания горных пород. Куски сухого дерева забивали в трещины, а затем поливали водой. Дерево набухало и разрывало скалы. Набухание играет важную роль в повседневной жизни и производстве. Приготовление пищи постоянно связано с предварительным набуханием продуктов: мяса, круп, овощей. Набухание кожи позволяет изготавливать из нее различные изделия. Набухание является необходимым этапом в производстве пищевых продуктов, получении различных материалов, сопровождается ряд физиологических процессов в природе.

Скорость процесса ограниченного набухания $v_n = \frac{d\alpha}{d\tau}$ изменяется во времени. При $\alpha = \alpha_{\max}$ она снижается до нуля, так как ограниченное набухание полимера уже завершено. Кинетику процесса можно представить дифференциальным уравнением для реакции первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K_n \cdot (\alpha_{\max} - \alpha_\tau), \quad (10.7)$$

где K_n – константа скорости набухания; τ – время набухания; α_τ – степень набухания к моменту времени τ ; α_{\max} – предельная степень набухания.

После интегрирования можно определить константу скорости набухания:

$$K_n = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_\tau}. \quad (10.8)$$

В координатах $\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_\tau} - \tau$

получаем линейную зависимость (рис. 10.8), из которой легко найти значение константы набухания K_n : $\operatorname{tg} \beta = K_n$.

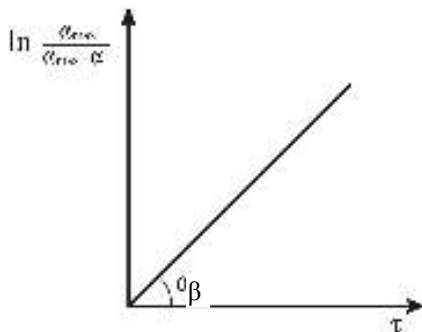


Рис. 10.8. Определение константы скорости набухания

Константа K_n зависит от природы полимера, растворителя и температуры, а также степени дисперсности и формы образца. Поэтому для сравнения констант набухания различных полимеров надо исследовать образцы одинаковой формы и дисперсности.

Степень набухания сильно зависит от pH среды. Минимум набухания соответствует изоэлектрическому состоянию. Это объясняется тем, что при минимальном заряде наблюдается минимальная сольватация и минимальное осмотическое всасывание. В сильнонокислых и сильнощелочных растворах кривая набухания после подъема снова снижается, так как ионы водорода и гидроксила, сольватируясь оттягивают дисперсионную среду из студня, уменьшая его объем.

За процессом набухания можно следить периодически взвешивая набухающее вещество (весовой метод), или измеряя объем жидкости, оставшейся после набухания (объемный метод).

10.5. Лабораторная работа № 15

"ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ АМФОТЕРНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ"

Цель работы	Определение изоэлектрической точки желатина турбидиметрическим методом. Изучение конформационного состояния молекул белка в зависимости от pH среды.
--------------------	--

10.5.1. Содержание работы

1. Приготовить исходный 1,5 %-ный раствор желатина при нагревании и охладить.
2. Приготовить 9 растворов желатина с добавлением кислоты, щелочи и воды.
3. Измерить точное значение pH всех растворов с помощью pH-метра.
4. Измерить оптическую плотность D приготовленных растворов на фотоэлектрокалориметре.
5. Построить зависимость $D = f(\text{pH})$ и определить ИЭТ желатина.
6. Изучить влияние индифферентных электролитов на конформационное состояние молекулы белка (по заданию преподавателя).

10.5.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов

Готовят 100 мл 1,5 %-ного раствора желатина в стаканчике, предварительно замачивают его для набухания, фильтруют в горячем виде, охлаждают и вносят пипеткой по 10 мл в пронумерован-

Строят зависимость $\tau = f(\text{pH})$ и определяют значение изоэлектрической точки желатина по максимальной мутности растворов. По заданию преподавателя кислотность в некоторых растворах изменяют и исследуют влияние индифферентных электролитов на заряд и форму молекул желатина.

10.6. Лабораторная работа № 16

"ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ НАБУХАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОТ pH СРЕДЫ"

Цель работы || Изучение набухания желатина при различных pH среды, определение степени набухания и изоэлектрического состояния полимера весовым методом.

10.6.1. Содержание работы

1. Приготовить семь водных растворов с различным значением pH.
2. Взвесить семь кусочков желатина на аналитических весах и поместить их в стаканчики (бюксы) с подготовленными растворами.
3. Через 1 час все кусочки одновременно вынуть и снова взвесить.
4. Вычислить степень набухания α , %.
5. Построить зависимость $\alpha = f(\text{pH})$ и определить ИЭТ желатина.

10.6.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов

Водные растворы для набухания полимера с различными значениями pH готовят в стаканчиках или бюксах в соответствии с табл. 10.3.

Таблица 10.3

Номер стаканчика (бюкса)	1	2	3	4	5	6	7
~ pH раствора	2	3	3,5	4	4,5	5	7
Раствор 0,01н HCl, мл	20	13	9	6,5	2,5	—	—
Раствор 0,01н NaOH, мл	—	—	—	—	—	—	2,4
Дистиллированная вода, мл	—	7	11	13,5	17,5	20	17,6
Общий объем воды, мл	20	20	20	20	20	20	20

При приготовлении растворов воду, растворы кислоты и щелочи добавляют из бюреток. В табл. 10.3 приведены примерные значения pH. Точные значения pH определяют с помощью pH-метра и записывают в табл. 10.4. Методика измерений на pH-метре описана в лабораторной работе № 15.

Таблица 10.4

Номер стаканчика (бюкса)	1	2	3	4	5	6	7
Точное значение pH растворов							
Вес желатина до набухания m_0 , г							
Вес желатина после набухания m , г							
Степень набухания $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0}$, %							

Далее взвешивают на аналитических весах семь заранее приготовленных и высушенных кусочков желатина и помещают их одновременно в стаканчики (бюксы), содержащие растворы с различными значениями pH. Данные взвешивания записывают в табл. 10.4.

После выдержки желатина в растворах в течение 1 часа их вынимают, осторожно осушивают фильтровальной бумагой и вновь взвешивают. Данные по весу образцов после набухания заносят в табл. 10.4. Затем рассчитывают степень набухания α в % по уравнению (10.3) и вносят их в табл. 10.4.

Строят график зависимости α от pH раствора и по характеру зависимости определяют значение pH (минимальная величина α), которое соответствует ИЭТ желатина. Сравнивают изоэлектрическую точку желатина, полученную в лабораторной работе № 15, с найденной в данной работе, объясняют полученные результаты.

10.7. Лабораторная работа № 17

"ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОГРАНИЧЕННОГО НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРОВ"

Цель
работы

Изучение влияния природы растворителя (или ВМС) на кинетику ограниченного набухания полимера, расчет констант скоростей набухания.

10.7.1. Содержание работы

1. Ознакомиться с работой торсионных весов.
2. Поместить образец на чашечку весов и взвесить на воздухе.
3. Взвесить образец в жидкости (без набухания) и определить V_0 .
4. Поместить взвешенный образец в растворитель для набухания.

5. Взвешивать образец через заданные промежутки времени на воздухе и в жидкости (определить V_τ).

6. Рассчитать $\alpha = \frac{V_\tau - V_0}{V_0}$ и построить график $\alpha = f(\tau)$. Определить α_{\max} .

7. Построить зависимость функции $\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha} = f(\tau)$ и найти константу скорости набухания K_n .

10.7.2. Методика проведения эксперимента и обработка результатов

Для наблюдения за кинетикой набухания удобно применить одновременно весовой и объемный методы, пользуясь при этом одной навеской. Метод основан на взвешивании исследуемого образца в жидкости, в которой данный образец не набухает. Эта жидкость должна иметь плотность, близкую к плотности растворителя, где происходит набухание образца. Взвешивание производят на торсионных весах.

Описание лабораторной установки

До начала работы необходимо установить весы по уровню посредством винтов 1 (рис. 10.9). Освобождают коромысло 2 весов передвижением вправо по шкале 8 закрепительного рычага (арретира) 3 в положение "открыто". Совмещают указатель равновесия 4 с чертой равновесия 5. Проверив нуль весов без загрузки, закрепительный рычаг 3 передвигают влево до по-

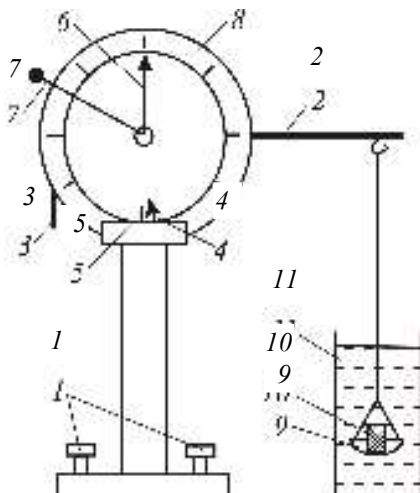


Рис. 10.9. Общий вид торсионных весов

ложения "закрыто". При взвешивании закрепительный рычаг 3 передвигают вправо в положение "открыто". Поворачивают стрелку указателя веса 6 посредством рычага натяжения 7 до совмещения указателя равновесия с чертой равновесия. После взвешивания записывают отсчет и закрепляют коромысло.

Вначале определяют вес образца 10 вместе с чашечкой 9 на воздухе $P_1(0)$. После этого взвешивают его в жидкости 11 и определяют $P_2(0)$, в которой образец не растворим. Объем сухого образца рассчитывают по уравнению:

$$V_0 = \frac{P_1(0) - P_2(0)}{\rho_2 - \rho_1}, \quad (10.8)$$

где ρ_2 и ρ_1 – плотности жидкости и воздуха соответственно.

Далее помещают образец в растворитель, где происходит набухание. Через определенные промежутки времени (в начале наблюдения через 5 мин, а в конце – через 10–15 мин) вынимают образец, проводят взвешивание образца на воздухе $P_1(\tau)$, а затем в жидкости $P_2(\tau)$, предварительно споласкивая его жидкостью, в которой производят взвешивание. Образец после взвешивания промывают дистиллированной водой и снова погружают в сосуд для набухания, повторяя взвешивание через некоторое время. Измерения веса образца проводят до тех пор, пока не будет достигнуто постоянство веса. В зависимости от условий опыта, набухание происходит в течение 2–3 часов.

Объем набухшего образца τ вычисляют по формуле

$$V_\tau = \frac{P_1(\tau) - P_2(\tau)}{\rho_2 - \rho_1}, \quad (10.9)$$

где $P_1(\tau)$ – вес набухшего образца на воздухе через время τ ;

$P_2(\tau)$ – вес набухшего образца в жидкости через время τ .

Полученные данные заносят в табл. 10.5.

По полученным данным для каждого образца полимера и растворителя рассчитывают степень набухания α , используя уравнение (10.4), строят изотермы $\alpha = f(\tau)$ и находят α_{\max} . Рассчитывают функцию $\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha}$, строят зависимость ее от τ и определяют константу набухания K_n (рис. 10.8).

Сравнивают полученные результаты для разных образцов.

Растворитель _____ образец _____ $\rho_0 =$ _____

Таблица 10.5

τ , мин	P_1	P_2	V_0	V_τ	α	K_H
0						
5						
10						
15						
...						

10.7.3. Вопросы и задачи

Перечень контрольных вопросов

1. В чем сходство и различие между растворами ВМС и коллоидными растворами?
2. Каковы особенности растворения полимеров? Какой процесс называется набуханием?
3. Как проявляется набухание в пищевой промышленности?
4. Какие существуют характеристики набухания полимеров. Что такое степень набухания и как она определяется?
5. В чем особенности ограниченного и неограниченного набухания?
6. Как выразить скорость и константу набухания?
7. Напишите уравнение для константы набухания. Как графически определить константу набухания?
8. Какие ВМС называются полиэлектролитами?
9. В чем особенности белков как амфолитов?
10. Как диссоциируют ионогенные группы макромолекулы белка в зависимости от величины pH?
11. Что такое изоэлектрическая точка белка?
12. Как влияет pH раствора на форму молекул полиамфолитов?
13. Системы с жидкой дисперсионной средой. Эмульсии.
14. Золи, суспензии, пены, их общая характеристика.
15. Системы с газообразной и системы с твердой дисперсионной средой.

Задачи

1. Определите степень набухания полимера в воде за 6 часов, если константа скорости набухания равна $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, а предельная степень набухания $\alpha_{\text{max}} = 3,4$.

2. Найдите константу скорости набухания желатина в воде, если масса его до набухания составляла 1 г, а количество поглощенной воды за время 2,5 часа составляет $14,2 \text{ см}^3$. Максимальное количество воды равно 21 см^3 .

3. Найдите максимальное количество поглощенной воды желатином, если максимальная степень набухания α_{∞} равна 19,6, а масса его до набухания 3,5 г.

4. Рассчитайте степень набухания желатина в воде за время 1,5 часа, если масса желатина до набухания 2 г, а количество поглощенной воды за это время составляет $11,2 \text{ см}^3$. Определите константу набухания.

5. Какой будет общая масса набухшего желатина через 1 час, если его масса до набухания равна 0,8 г. Степень набухания за это время составила 60 %.

1. *Фролов, Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: изд. 2-е, перераб. и доп. / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1989. – 463 с.
2. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
3. Практикум по коллоидной химии / под ред. И. С. Лаврова. – М.: Высш.шк., 1983. – 216 с.
4. Расчеты и задачи по коллоидной химии: учеб. пособие для хим.-технолог. спец. вузов/ В. И. Баранова, Е. Е. Бибик, Н. М. Кожевникова, В. А. Малов / под ред. В. И. Барановой. – М: Высшая школа, 1989. – 288 с.
5. *Фридрихсберг, Д. А.* Курс коллоидной химии: изд. 2-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1995. – 375 с.
6. *Щукин, Е. Д.* Коллоидная химия: изд. 2-е, перераб. и доп. / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина– М.: Высш. шк., 2006. – 444 с.
7. *Зимон, А. Д.* Коллоидная химия / А. Д. Зимон, М. Ф. Лещенко. – М.: Химия, 1995. – 336 с.
8. *Адамсон, А.* Физическая химия поверхностей / А. Адамсон: пер. с англ.; под ред. З. М. Зорина и В. М. Муллера.– М.: Мир, 1979. – 568 с.
9. *Джейкок, М.* Химия поверхностей раздела фаз / М. Джейкок, Дж. Парфит; пер. с англ.; под ред. А. П. Карнаухова. – М.: Мир, 1984. – 266 с.
10. *Абрамзон, А. А.* Поверхностно-активные вещества / А. А. Абрамзон. – Л.: Химия, 1975. – 246 с.
11. *Липатов, Ю. С.* Коллоидная химия полимеров / Ю. С. Липатов. – Киев: Наукова Думка, 1983. – 232 с.
12. *Сумм, Б. Д.* Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. Р. Горюнов. – М.: Химия, 1976. – 231 с.
13. *Кировская, И. А.* Адсорбционные процессы / И. А. Кировская. – Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1995. – 304 с.
14. *Зимон, А. Д.* Занимательная коллоидная химия / А. Д. Зимон. – М.: Радэкон, 1997. – 193 с.
15. *Малышева, Ж. Н.* Практикум по дисциплине "Поверхностные явления и дисперсные системы": учеб. пособие / Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий; ВолгГТУ. – Волгоград, 1999. – 135 с.
16. *Малышева, Ж. Н.* Поверхностные явления и дисперсные системы: курс лекций / Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков; ВолгГТУ. – Волгоград, 2001. – 192 с.
17. Дисперсные системы. Поверхностные явления [Видеозапись] / науч. консультант Ю. Г. Фролов. – М.: Союзвзфильм, 1974.
18. Новый справочник химика и технолога. – СПб: НПО "Профессионал", 2004. – 838 с; раздел 3: Физика, химия и технология дисперсионных систем (коллоидная химия) / Е. Е. Бибик. – С. 547–830.

- A – абсолютная адсорбция; константа Гамакера
 A_{∞} – емкость мономолекулярного адсорбционного слоя
 l – определяющий размер элемента дисперсной фазы; толщина слоя
 B – коэффициент трения; константа в теории ДЛФО
 C – концентрация
 D – дисперсность; оптическая плотность; коэффициент диффузии
 d – диаметр
 E – напряжение электрического поля; потенциальный барьер; модуль упругости (эластичности)
 F – сила; постоянная Фарадея
 f – коэффициент растекания
 G – энергия Гиббса
 g – поверхностная активность; ускорение свободного падения
 H – энтальпия; напряженность электрического поля
 h – расстояние (высота); толщина
 I – сила тока; ионная сила; интенсивность света
 b – константа уравнения Ленгмюра
 K – коэффициент; константа скорости коагуляции
 K_B – постоянная Больцмана
 $M.m.$ – молекулярная масса
 m – масса; число ассоциации
 N_A – число Авогадро
 n – число атомов углерода в алкильной цепи, показатель преломления
 P – механическое напряжение
 p – давление
 Q – доля частиц (в процентах)
 q – теплота; поверхностный заряд
 R – универсальная газовая постоянная; сопротивление
 r – радиус

- s – энтропия
 S – площадь поверхности
 $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность
 S_0 – площадь сечения молекулы ПАВ
 T, t – температура
 U – разность потенциалов; энергия
 v – линейная скорость
 V – объем
 V_m – молярный объем
 W – работа
 x – расстояние; мольная доля компонента
 z – заряд иона
 α – степень набухания полимера
 ψ – коэффициент формы частиц
 β – коэффициент аффинности; степень связывания противоионов в мицелле
 Γ – гиббсовская адсорбция
 γ – коэффициент пересыщения; относительная деформация
 $\dot{\gamma}$ – скорость деформации
 $\bar{\Delta}$ – среднее смещение (сдвиг) по выбранному направлению
 δ – толщина поверхностного (адсорбционного) слоя
 ε – относительная диэлектрическая проницаемость
 ε_0 – электрическая постоянная
 ξ – электрокинетический (дзета) потенциал
 η – вязкость
 θ – краевой угол; время половинной коагуляции
 χ – величина, обратная толщине диффузной части двойного электрического слоя; удельная электропроводность
 λ – длина волны; толщина диффузной части двойного электрического слоя; эквивалентная электропроводность
 μ – химический потенциал
 ν – число частиц в единице объема
 π – осмотическое давление
 ρ – плотность
 σ – поверхностное натяжение
 τ – время; мутность
 φ – электрический потенциал; объемная доля

ПРИЛОЖЕНИЯ

*Приложение А***ПРАВИЛА ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ**

Работа в лаборатории "Поверхностные явления и дисперсные системы" требует выполнения правил по технике безопасности, общих для химических лабораторий.

До начала работы необходимо:

- 1) получить инструктаж по технике безопасности и расписаться в журнале;
- 2) изучить физико-химические свойства веществ, устройство и назначение установки, приготовить рабочий журнал;
- 3) надеть халат, без халата работа в лаборатории запрещается.

Во время работы:

- 1) выполнять только свою работу;
- 2) не пробовать никаких реактивов на вкус, нюхать вещества можно, лишь направляя к себе пары движением руки;
- 3) все пролитое и просыпанное тотчас же убирать;
- 4) не производить никаких опытов в нечистой посуде; помните, что загрязнения могут привести к разрушению дисперсной системы и к невозможности выполнения работы;
- 5) при работе с электроприборами и установками запрещается оставлять их включенными без присмотра;
- 6) включение и выключение вилок в розетки нужно производить сухими руками, не допуская перекручивания электрошнуров;
- 7) при обращении с химической посудой стараться не разбить ее и не допустить попадание осколков на руки, а тем более в глаза.

После окончания работы:

- 1) выключить установку или прибор;
- 2) тщательно вымыть посуду и убрать свое рабочее место;
- 3) показать преподавателю экспериментальные и, если нужно, расчетные данные, и только после этого покинуть лабораторию.

Приложение Б

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС НА ЭВМ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ
"ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ"**

Таблица Б.1

Расчетные (а) и контрольно-обучающие (б) программы на ЭВМ

а

Расчетные программы		
№ лабораторной работы	Тематика	Расчетные показатели
2	Адсорбция на границе Ж–Г	σ , Γ , $K_{\text{Траубе}}$, S_0 , δ для ПАВ
3	Адсорбция на границе Т–Ж	Γ , $S_{\text{уд}}$ адсорбента
6, 7	Электрофорез Электроосмос	Электрокинетический потенциал
8	Дисперсионный анализ методом седиментации	$r_{\text{н}}$, Π , $S_{\text{уд}}$, кривые распределения
9	Дисперсионный анализ методом турбидиметрии	$\ln D = f(\ln \lambda)$, $r_{\text{ср}}$ для золей
10	Дисперсионный анализ методом оптической микроскопии	$r_{\text{н}}$, $r_{\text{мб}}$, $r_{\text{с}}$, $k_{\text{н}}$, ψ , кривые распределения

б

Контрольно-обучающие программы (поливариантные)		
Вид контроля	Содержание	Оценка знаний
Операционный (допуск к лабораторным работам)	Вопросы эксперимента и основы теории	Данные ЭВМ + беседа с преподавателем
Текущий (коллоквиумы, зачеты)	Вопросы теории и задачи	Данные ЭВМ + результаты лабораторной работы + беседа с преподавателем
Итоговый (экзамен)	Вопросы теории и практики по всем разделам курса	Данные ЭВМ + беседа по усмотрению преподавателя

Таблица Б.2

**Название тем и лабораторных работ, по которым созданы
контрольно-обучающие программы**

Темы	Номер и название лабораторной работы
Образование дисперсных систем	№ 1. Получение дисперсных систем № 9. Определение средних размеров частиц в золях
Адсорбционные явления	№ 2. Адсорбция на границе жидкость – газ № 3. Адсорбция на границе твердое тело – жидкость
Явления смачивания	№ 4. Смачивание и адгезия полимерных материалов № 5. Адсорбционное модифицирование твердой поверхности
Электрокинетические явления	№ 6. Электроосмос № 7. Электрофорез
Дисперсионный анализ	№ 8. Седиментационный анализ суспензий № 10. Дисперсионный анализ эмульсий (суспензий) методом оптической микроскопии
Устойчивость дисперсных систем	№ 11. Коагуляция дисперсных систем электролитами № 12. Кинетика коагуляции дисперсных систем
Лиофильные дисперсные системы	№ 13. Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в растворах ПАВ
Структурно-механические свойства дисперсных систем	№ 14. Исследование вязкости дисперсных систем

Таблица Б.3

Маршруты выполнения лабораторных работ

№ маршрута	Номер лабораторных работ							
I	1+9	2(4)	3(5)	6+7	8(10)	11(12)	13(14)	15(16)
II	2(4)	3(5)	6+7	8(10)	11(12)	13(14)	15(16)	1+9
III	3(5)	6+7	8(10)	11(12)	13(14)	15(16)	1+9	2(4)
IV	6+7	8(10)	11(12)	13(14)	15(16)	1+9	2(4)	3(5)
V	8(10)	11(12)	13(14)	15(16)	1+9	2(4)	3(5)	6+7
VI	11(12)	13(14)	15(16)	1+9	2(4)	3(5)	6+7	8(10)
VII	13(14)	15(16)	1+9	2(4)	3(5)	6+7	8(10)	11(12)
VIII	15(16)	1+9	2(4)	3(5)	6+7	8(10)	11(12)	13(14)

Таблица Б.4

Рейтинговая оценка знаний студентов

№ темы	1	2	3	4	5	6	7(8)	9*	Σ_{\max} , бал- лов
№ работы	1+9	2(4)	3(5)	6+7	8(10)	11(12)	13(14)	15(16, 17)	
Допуск, экс- перимен- тальное вы- полнение работы	4 (2+2)	4 (2+2)	4 (2+2)	4 (2+2)	4 (2+2)	4 (2+2)	4 (2+2)	—	28
Теоретиче- ская сдача темы (макс. баллы)	3	3	3	3	3	3	3	—	21
Σ_{\max} баллов по теме	7	7	7	7	7	7	7	—	49
ОРГ СРС се- местровое задание № 1									5
Семестро- вое зада- ние №2									6
Общая Σ_{\max} баллов									60

* Лабораторные работы выполняются в соответствии с УИРС

Таблица Б.5

Оценка ответов на экзамене с помощью ЭВМ

Количество неверных ответов (из 20)	Количество баллов
1	40
2	35
3	30
4	25
5	20
6	15

Приложение В*

ВАЖНЕЙШИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

Таблица В.1

Поверхностное натяжение воды при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
8	74,48	21	72,59
9	74,34	22	72,44
10	74,2	23	72,28
11	74,07	24	72,12
12	73,92	25	71,96
13	73,78	26	71,81
14	73,64	27	71,64
15	73,48	28	71,47
16	73,34	29	71,31
17	73,19	30	71,15
18	73,05	35	70,35
19	72,90	40	69,55
20	72,75	45	68,73

Таблица В.2

Удельная электрическая проводимость раствора KCl (0,01н)

$t, ^\circ\text{C}$	$\chi, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\chi, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\chi, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$
15	0,1147	19	0,1250	23	0,1359
16	0,1173	20	0,1278	24	0,1386
17	0,1199	21	0,1305	25	0,1413
18	0,1225	22	0,1332	26	0,1441

* Данные таблиц Приложения В приведены с использованием справочника [18]

Таблица В.3

Плотности некоторых твердых веществ

Вещество	Плотность ρ , кг/м ³	Вещество	Плотность ρ , кг/м ³
Каолин	2500	Стекло	2400–2800
CaCO ₃	2400	Уголь	1800
BaSO ₄	2700	Мел	2000
Al ₂ O ₃	3800	Мрамор	2600
Кварц	2650	Тефлон	2200

Таблица В.4

Физико-химические свойства некоторых органических жидкостей

Вещество	Молекулярная масса	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³ (при 20 °С)	Поверхностное натяжение σ , мДж/м ²	
			при 20 °С	при 30 °С
Этанол	46,07	0,789	22,4	21,6
Пропан-1-ол	60,10	0,804	23,7	22,9
Пропан-2-ол	60,10	0,785	21,3	20,5
Бутан-1-ол	74,12	0,810	25,4	24,5
Пентан-1-ол	88,15	0,814	25,8	24,9
Гексан-1-ол	102,18	0,819	26,2	25,4
Гексан	86,18	0,659	18,4	17,4
Толуол	92,14	0,867	28,5	27,3
Четыреххлористый углерод	153,82	1,595	27,0	25,8
Анилин	93,14	1,022	43,3	42,2
Ацетон	58,08	0,791	24,0	22,9
Хлороформ	119,38	1,489	27,3	26
Уксусная кислота	60,05	1,049	27,6	26,6
Хлорбензол	112,56	1,107	33,3	32,3
Нитробензол	123,11	1,203	43,9	42,7

Таблица В.5

Термины и обозначения вязкости растворов

Название вязкости	Обозначения	Взаимосвязь вязкости раствора η и растворителя η_0
Динамическая	η	—
Кинематическая	ν	$\frac{\eta}{\rho}$
Относительная	$\eta_{\text{отн}}$	$\frac{\eta}{\eta_0}$
Удельная	$\eta_{\text{уд}}$	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$
Приведенная	$\eta_{\text{уд}}/C$	$\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) / C$
Характеристическая	$[\eta]$	$\lim \left(\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} \right)_{C \rightarrow 0}$
Логарифмическая	$\ln (\eta_{\text{отн}}/C)$	—

Таблица В.6

Динамическая вязкость H_2O при различных температурах

(большой интервал)										
t, °C	20			30		40		50		
$\eta \cdot 10^3$, Н·с/м ²	1,005			0,8007		0,6560		0,5494		
(малый интервал)										
t, °C	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
$\eta \cdot 10^3$ Н·с/м ²	1,002	0,981	0,958	0,936	0,914	0,894	0,874	0,854	0,836	0,818

Таблица В.7

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) и площади ПАВ (S_0) в насыщенном адсорбционном слое

ПАВ	Формула	ККМ, моль/л	Метод определения	$S_0 \cdot 10^{20}, \text{м}^2$
<i>Анионные ПАВ</i>				
Олеат натрия	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	Электропроводность	28
		$2,1 \cdot 10^{-3}$	Поверхностное натяжение	
Додеканоат натрия	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	Поверхностное натяжение	41
Додецилсульфат натрия	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	Электропроводность	33
		$8,3 \cdot 10^{-3}$	Поверхностное натяжение	
Миристат натрия	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	Электропроводность	25
4-Додецилбензолсульфонат	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Электропроводность	33
Стеарат натрия	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$	$5 \cdot 10^{-4}$	Электропроводность	23
<i>Катионные ПАВ</i>				
Додециламмоний хлорид	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{Cl}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Электропроводность	—
Тетрадециламмоний хлорид	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_3\text{Cl}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	Электропроводность	—
<i>Неионогенные ПАВ</i>				
Додециловый эфир тетраэтиленгликоля	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{H}$	$4 \cdot 10^{-5}$	Поверхностное натяжение	—
4-трет-Октилфениловый эфир триэтиленгликоля	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	Поверхностное натяжение	—

Таблица В.8

Молекулярная масса и плотность поверхностно-активных веществ

ПАВ	Молекулярная масса	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	ПАВ	Молекулярная масса	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
Амиловый спирт	88,10	0,815	Этиловый спирт	46,05	0,780
Бутиловый спирт	74,04	0,804	Муравьиная кислота	46,02	1,220
Валериановая кислота	102,08	0,932	Молочная кислота	90,05	1,240
Изоамиловый спирт	88,10	0,810	Аллиловый спирт	58,08	0,854
Изобутиловый спирт	74,08	0,800	Этиленгликоль	62,00	1,113
Капроновая кислота	116,10	0,929	Пропиловый спирт	60,09	0,804
Масляная кислота	88,06	0,964	Изопропиловый спирт	60,09	0,789
Пропионовая кислота	74,05	0,992	Изовалериановая кислота	102,08	0,931
Уксусная кислота	60,03	1,049			

Таблица В.9

ГЛБ поверхностно-активных веществ

ПАВ	Экспериментальное	Расчетное	ПАВ	Экспериментальное	Расчетное
Додецилсульфат натрия	40	40	Пропан-1-ол	—	7,4
Олеат калия	20	20	Бутан-1-ол	7	7
Олеат натрия	18	18	Моностеарат глицерина	3,8	3,7
Метанол	—	8,4	Гексадекан-1-ол	1	1,3
Этанол	—	7,9	Олеиновая кислота	1	1

Таблица В.10

Групповые числа N различных фрагментов молекул ПАВ

Группа	<i>N</i>	Группа	<i>N</i>
<i>Лиофильные</i>		<i>Липофильные</i>	
–SO ₄ Na ⁺	38,7	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}\text{H} \\ \end{array}$	–0,475
–COO [–] K ⁺	21,1	–CH ₂ –	
–COO [–] Na ⁺	19,1	–CH ₃	
N(третичный амин)	9,4	=CH–	
–COOH	2,1	<i>Сложные</i>	
ОН (свободный)	1,9	–CH ₂ CH ₂ O–	0,33
–O–	1,3	–CH ₂ CH ₂ CH ₂ O–	–0,15

Таблица В.11

Значения постоянных K и ϵ для некоторых полимеров

Полимер	Формула основного звена	Растворитель	Темпера- тура, °C	$K \cdot 10^4$	ϵ
1. Натуральный каучук	C_5H_8	Толуол	—	5,0	0,67
2. Полистирол	C_8H_8	Толуол	30	3,7	0,62
3. Полиизобутилен	C_4H_8	Диизобутилен	20	3,6	0,64
4. Поливиниловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Вода	50	5,9	0,67
5. Ацетилцеллюлоза	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$	Ацетон	25	1,5	0,82
6. Поливинилацетат	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	Бутанол	25	4,2	0,62
7. Полиметилметакрилат (плексиглаз)	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	Толуол	25	0,9	0,76
8. Полиметилметакрилат (плексиглаз)	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	Хлороформ	20	0,5	0,82

Таблица В.12

Зависимость состояния ПАВ в воде от величины ГЛБ

Состояние	ГЛБ	Применение
Не смешивается	1–4	
Плохо диспергируется	3–6	Эмульгатор в/м
Хорошо диспергируется	6–8	Смачиватель
Устойчивая эмульсия	8–10	Эмульгатор м/в
Высокодисперсная эмульсия	10–13	Эмульгатор м/в
Прозрачный раствор	13	Эмульгатор м/в, солюбилизатор

Таблица В.13

Пороги коагуляции отрицательно заряженных зольей, ммоль/л

Электролит	Золь			Электролит	Золь		
	As ₂ S ₃	Au	AgI		As ₂ S ₃	Au	AgI
AlCl ₃	0,093			LiNO ₃			165
Al(NO ₃) ₃	0,095		0,067	MgCl ₂	0,72		
[Al ₂ (SO ₄) ₃]/2	0,096	0,009		Mg(NO ₃) ₂			2,6
BaCl ₂	0,69	0,35		MgSO ₄	0,81		
Ba(NO ₃) ₂			2,26	NaCl	51	24	
CaCl ₂	0,65	0,41		NaNO ₃			140
Ca(NO ₃) ₂			2,4	Pb(NO ₃) ₂			2,43
Ce(NO ₃) ₃	0,08	0,003	0,069	SrCl ₂	0,635		
KCl	49,5			Sr(NO ₃) ₂			2,38
KNO ₃	50	25	136	Th(NO ₃) ₄	0,09	0,0009	0,013
(K ₂ SO ₄)/2	65,5	23		UO ₂ (NO ₃) ₂	0,64		
La(NO ₃) ₃			0,069	ZnCl ₂	0,635		
LiCl	58			Zn(NO ₃) ₂			2,5

Таблица В.14

Пороги коагуляции положительно заряженных зольей, ммоль/л

Электролит	Золь		Электролит	Золь	
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
(BaCl ₂)/2	9,65		KNO ₃	12	60
[Ba(NO ₃) ₂]/2	14		K ₂ C ₂ O ₄		0,69
KCl	9	46	K ₂ Ci ₂ O ₇	0,195	0,63
NH ₄ Cl		43,5	K ₂ SO ₄	0,205	0,3
NaCl	9,25	43,5	K ₃ [Fe(CN) ₆]		0,08
KBr	12,5		K ₄ [Fe(CN) ₆]		0,053
KSCN		67	MgCr ₂ O ₇		0,95
KI	16		MgSO ₄	0,22	

Таблица В.15

Показатели преломления жидкостей при 20 °С и длине волны $\lambda = 589,3$ нм

($\frac{dn}{dT}$ в интервале температур 15–20 °С)

Вещество	Формула	n_D^{20}	$-\frac{dn}{dT}$
Анилин	C ₆ H ₇ N	1,5863	0,00048
Ацетон	C ₃ H ₆ O	1,3591	0,00049
Ацетонитрил	C ₂ H ₃ N	1,3460	0,00045
Ацетофенон	C ₈ H ₈ O	1,5342	0,00041
Бензол	C ₆ H ₆	1,5011	0,00066
Бромбензол	C ₆ H ₅ Br	1,5601	0,00048
Бутан-1-ол	C ₄ H ₁₀ O	1,3993	–
Вода	H ₂ O	1,3330	0,00008
Гексан	C ₆ H ₁₄	1,3750	0,00055
Гептан	C ₇ H ₁₆	1,3876	–
Глицерин	C ₃ H ₈ O ₃	1,4744	0,00022
1,4-Диоксан	C ₄ H ₈ O ₂	1,4223	–
Диэтиловый эфир	C ₄ H ₁₀ O	1,3257	0,00056
о-Ксилол	C ₈ H ₁₀	1,5055	–

Окончание табл. В.15

Вещество	Формула	n_D^{20}	$-\frac{dn}{dT}$
<i>m</i> -Ксилол	C ₈ H ₁₀	1,4972	—
<i>n</i> -Ксилол	C ₈ H ₁₀	1,4958	—
Метанол	CH ₄ O	1,3286	0,00040
Метилацетат	C ₃ H ₆ O ₂	1,3593	—
2-Метилпропан-1-ол	C ₄ H ₁₀ O	1,3958	—
Метилформиат	C ₂ H ₄ O ₂	1,3420	0,00043
Муравьиная кислота	CH ₂ O ₂	1,3716	—
Нитробензол	C ₆ H ₅ NO ₂	1,5524	0,00046
Нитрометан	CH ₃ NO ₂	1,3820	—
Пиридин	C ₅ H ₅ N	1,5100	0,00048
Пропан-1-ол	C ₃ H ₈ O	1,3854	—
Пропан-2-ол	C ₃ H ₈ O	1,3773	—
Проп-2-ен-1-ол	C ₃ H ₇ O	1,4091	0,00041
Сероуглерод	CS ₂	1,6280	0,00078
Стирол (винилбензол)	C ₈ H ₈	1,5468	—
Тиофен	C ₄ H ₄ S	1,5286	0,00044
Толуол	C ₇ H ₈	1,4969	0,00057
Уксусная кислота	C ₂ H ₄ O ₂	—	—
Уксусный ангидрид	C ₄ H ₆ O ₅	1,3877	0,00040
Фенилгидразин	C ₆ H ₈ N ₂	1,6105	0,00024
Фенилметанол	C ₇ H ₈ O	1,5404	0,00040
Формаид	CH ₃ NO	1,4472	—
Хлорбензол	C ₆ H ₅ Cl	1,5246	0,00058
Хлороформ	CHCl ₃	1,4456	0,00059
Четыреххлористый углерод	CCl ₄	1,4603	0,00055
Этан-1,2-диол	C ₂ H ₆ O ₂	1,4318	—
Этанол	C ₂ H ₆ O	1,3613	0,00040
Этилацетат	C ₄ H ₈ O ₂	1,3726	—

Таблица В.16

Плотность ($\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м³) жидкостей при различных температурах

Вещество	T, °C				
	0	10	20	30	40
Анилин	1,0390	1,0303	1,0218	1,0131	1,0045
Ацетон	0,8125	0,8014	0,7905	0,7793	0,7682
Ацетонитрил	0,8035	0,7926	0,7822	0,7713	—
Ацетофенон	—	1,0364	1,0278	1,0194	1,0106
Бензол	0,9001	0,8895	0,8790	0,8685	0,8576
Бромбензол	1,5218	1,5083	1,4948	1,4815	1,4682
Бутан-1-ол	0,8246	0,8171	0,8086	0,8020	0,7922
Вода	0,9998	0,9997	0,9982	0,9956	0,9922
Гексан	0,6769	0,6684	0,6595	0,6505	0,6412
Гептан	0,7005	0,6920	0,6836	0,6751	0,6665
Глицерин	1,2674	1,2642	1,2594	1,2547	1,2500
Диэтиловый эфир	0,7362	0,7248	0,7135	0,7019	0,6894
o-Ксилол	0,8969	0,8886	0,8802	0,8719	0,8634
m-Ксилол	0,8811	0,8726	0,8642	0,8556	0,8470
n-Ксилол	—	—	0,8610	0,8525	0,8437
Метанол	0,8100	0,8008	0,7915	0,7825	0,7740
Метилацетат	0,9593	0,9460	0,9338	0,9200	0,9075
Метилформиат	1,0032	0,9886	0,9742	0,9598	0,9450
Муравьиная кислота	—	—	1,2196	—	—
Нитробензол	1,2231	1,2131	1,2033	1,1936	1,1837
Октан	0,7185	0,7102	0,7022	0,6942	0,6860
Пентан	0,6455	0,6360	0,6262	0,6163	0,6062
Пиридин	1,0030	0,9935	0,9825	0,9729	0,9629
Пропан-1-ол	0,8193	0,8110	0,8035	0,7970	0,7875
Сероуглерод	1,2927	1,2778	1,2632	1,2482	—

Окончание табл. В.16

Вещество	T, °C				
	0	10	20	30	40
Толуол	0,8855	0,8782	0,8670	0,8580	0,8483
Уксусная кислота	1,0697	1,0593	1,0491	1,0392	1,0282
Уксусный ангидрид	1,1053	1,0930	1,0810	1,0690	1,0567
Фенилгидразин	–	–	1,0981	1,0899	1,0817
Фенилметанол	1,0608	1,0532	1,0454	1,0376	1,0297
Фтортрихлорметан (фрсон-11)	1,5342	–	1,4870	1,4620	–
Хлорбензол	1,1279	1,1171	1,1062	1,0954	1,0846
Хлороформ	1,5264	1,5077	1,4890	1,4706	1,4509
Циклогексан	–	0,7879	0,7786	0,7691	0,7596
Четыреххлористый углерод	1,6326	1,6135	1,5939	1,5748	1,5557
Этанол	0,8062	0,7979	0,7895	0,7810	0,7722
Этилацетат	0,9244	0,9120	0,9005	0,8910	0,8762

Таблица В.17

Вязкость ($\eta \cdot 10^3$, Па · с) жидкостей при различных температурах

Вещество	T, °C				
	0	10	20	30	40
Анилин	10,2	6,46	4,4	3,2	2,35
Ацетон	0,397	0,361	0,325	0,296	0,271
Ацетонитрил	0,442	0,396	0,357	0,325	–
Ацетофенон	–	2,3	1,84	1,51	1,38
Бензол	0,91	0,755	0,652	0,559	0,503
Бромбензол	1,52	1,31	1,13	0,99	0,89
Бутан-1-ол	5,19	3,87	2,95	2,28	1,78
Вода	1,792	1,308	1,005	0,801	0,656

Окончание табл. В.17

Вещество	T, °C				
	0	10	20	30	40
Гексан	0,381	0,343	0,307	0,29	0,253
Гептан	—	—	0,414	0,373	0,338
Глицерин	12100	3950	1500	630	330
1,4-Диоксан	—	—	1,255	1,063	0,917
Диэтиловый эфир	0,284	0,258	0,233	0,213	0,197
o-Ксилол	1,108	0,939	0,809	0,708	0,625
m-Ксилол	0,8	0,7	0,61	0,55	0,49
n-Ксилол	—	0,74	0,64	0,57	0,51
Метанол	0,817	0,69	0,597	0,51	0,45
Метилацетат	0,479	0,425	0,381	0,344	0,312
2-Метилпропан-1-ол	8,3	5,65	3,95	2,88	2,12
Муравьиная кислота	—	2,262	1,804	1,46	1,29
Нитробензол	3,09	2,483	2,034	1,682	1,438
Нитрометан	0,85	0,74	0,66	0,595	0,53
Октан	0,714	0,622	0,546	0,486	0,435
Пиридин	1,33	1,12	0,974	0,83	0,735
Пропан-1-ол	3,883	2,897	2,234	—	2,4
Пропан-2-ол	4,6	3,26	2,39	1,77	1,33
Проп-2-ен-1-ол	2,145	1,703	1,363	1,07	0,914
Пропионовая кислота	1,52	1,29	1,1	0,958	0,84
Сероуглерод	0,433	0,396	0,365	0,341	0,319
Стирол (винилбензол)	1,047	0,879	0,749	0,648	0,565
Тиофен	0,871	0,753	0,658	0,582	0,52
Толуол	0,77	0,667	0,584	0,517	0,469
Уксусная кислота	—	1,45	1,21	1,04	0,9

Учебное издание

Жанна Николаевна **Малышева**
Иван Александрович **Новаков**

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО
ПО ДИСЦИПЛИНЕ
"ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ"**

Учебное пособие

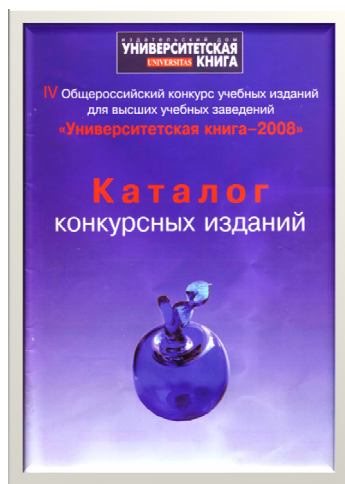
3-е изд., перераб. и доп.
Во вкладке использованы фрагменты
из учебного кинофильма [17]

Редакторы: *А. К. Саютина, Л. Н. Рыжих*
Компьютерная верстка *Е. В. Макаровой, Е. В. Авдеева*

Темплан 2011 г. Поз № 89.
Подписано в печать 22.11.2011. Формат 60×90 1/16. Бумага газетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 22,0 + 1,0 вкл.
Уч.-изд. л. 27,1.
Тираж 100 экз. Заказ

Волгоградский государственный технический университет.
400131, Волгоград, просп. В. И. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ.
Волгоградский государственный технический университет.
400131, Волгоград, просп. В. И. Ленина, 28, корп. 7.



**Яблоко знаний – символ
Общероссийского конкурса
«Университетская книга»**

На IV Общероссийском конкурсе «Университетская книга», итоги которого были оглашены 4 сентября 2008 г., в рамках Московской международной книжной выставки-ярмарки учебное пособие было награждено грамотой «Лучшее учебное издание по техническим наукам» и символическим призом «Яблоко знаний» и вошло в каталог конкурсных изданий, который рассылается книготорговым организациям и библиотекам.





НОВАКОВ
Иван Александрович

Член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук, ректор ВолгГТУ, зав. кафедрой "Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров".

Научные направления:

1. Разработка научных основ синтеза, модификации и технологии получения полимеров и композиционных материалов со специальными свойствами.

2. Разработка научных основ синтеза биологически активных соединений и изучение их свойств.

3. Исследования в области экологии и рационального природопользования.

Награды, почетные звания:

1. Почетный работник высшего профессионального образования России.

2. Орден Почета.

3. Знак администрации города Волгограда "За верность Отечеству".

4. Заслуженный деятель науки РФ.

5. Премия города-героя Волгограда в области науки и техники.

6. Лауреат премии издательской компании "Наука/Интерпериодика" за лучшую публикацию 2005 г.

7. Премия им. С. В. Лебедева Президиума РАН.

8. Грамота и приз "Яблоко знаний" на IV Общероссийском конкурсе "Университетская книга-2008" в номинации "Лучшее учебное издание по техническим наукам".

9. Нагрудный знак "Почетный работник науки и техники РФ".

10. Орден "За заслуги перед Отечеством IV степени".

МАЛЫШЕВА
Жанна Николаевна



Окончила Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова и аспирантуру по кафедре "Электрохимия" того же факультета.

Кандидат химических наук, доцент, профессор РАЕ.

Работает на кафедре "Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров" в Волгоградском государственном техническом университете.

Проходила стажировку в Карловом университете и институте физической химии и электрохимии им. Я. Гейровского (г. Прага).

Научные направления:

1. Электрохимия, строение ДЭС.

2. Изучение коррозионной устойчивости стали.

3. Проблемы устойчивости дисперсных систем.

Награды, почетные звания:

1. Почетная грамота Министерства образования РФ.

2. Нагрудный знак "Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации".

3. Грамота и приз "Яблоко знаний" на IV Общероссийском конкурсе учебных изданий для вузов "Университетская книга-2008" в номинации "Лучшее учебное издание по техническим наукам".



**Книга выдержала два издания
в 2007 и 2008 гг.,
общий тираж составил 1500 экз.**

Издание приобретено ведущими вузами России, среди которых:

- ✓ Казанский государственный технологический университет
- ✓ Кубанский государственный технологический университет
- ✓ Ивановский государственный технологический университет
- ✓ Иркутский государственный технический университет
- ✓ Омский государственный университет
- ✓ Ярославский государственный технический университет
- ✓ Пермский государственный технический университет
- ✓ Нижегородский государственный технический университет
- ✓ Томский политехнический университет
- ✓ Самарский государственный технический университет
- ✓ Северо-Кавказский технический университет

