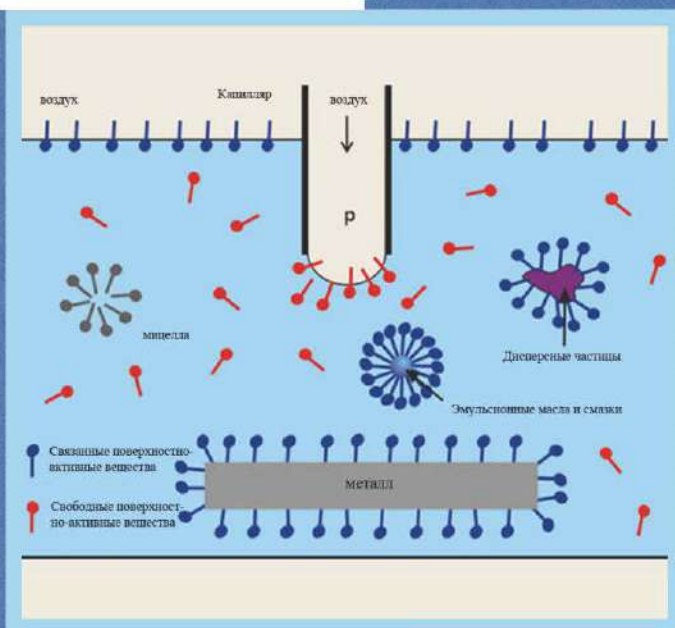


К. И. Омарова

# КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие



Алматы 2016

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

---

К. И. Омарова

# КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

*Учебное пособие*

Алматы  
«Қазақ университеті»  
2016

УДК 544.77

ББК 24.6

О-58

*Рекомендовано к изданию Ученым советом  
факультета химии и химической технологии  
и РИСО КазНУ им. аль-Фараби  
(протокол №4 от 13 июля 2016 г.)*

**Рецензенты:**

доктор химических наук, профессор **А.К. Оспанова**

доктор химических наук, профессор **Н.К. Тусунбаев**

доктор химических наук, ассоциированный профессор **К.Ж. Абдиев**

**Омарова К.И.**

О-58 Коллоидная химия: учеб. пособие / К.И. Омарова. – Алматы: Казак университеті, 2016. – 194 с.

**ISBN 978-601-04-2447-0**

Изложены коллоидно-химические закономерности дисперсных систем и поверхностных явлений, учение о поверхностных силах и адсорбции, поверхностно-активных веществах и устойчивости дисперсных систем.

Учебное пособие предназначено для студентов химического факультета национальных и государственных университетов, обучающихся по специальности «Химия», а также по другим специальностям в области химии.

**УДК 544.77**

**ББК 24.6**

## СПЕЦИАЛЬНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВЕЛИЧИН

$A$	– константа Гамакера
$A_0$	– собственная площадь 1 моля
$D$	– коэффициент диффузии
$E$	– потенциал течения
$G$	– энергия Гиббса
$I$	– ток течения, интенсивность светорассеяния
$M_d$	– частичная масса
$Q_a$	– теплота адсорбции
$S_s$	– поверхностная энтропия
$T_{кр}$	– критическая температура
$\tau$	– период коагуляции
$\mathcal{F}_s$	– поверхностная энергия
$V_k$	– коагуляционная способность противоионов
$W$	– коэффициент замедления коагуляции (фактор устойчивости)
$W_a$	– работа адгезии
$W_c$	– работа когезии
$r, a$	– радиус частиц; радиус капилляра
$d$	– плотность частицы
$d_0$	– плотность среды
$g$	– поверхностная активность
$h$	– высота капиллярного поднятия жидкости
$n_i$	– число переноса иона
$n_i^s$	– избыточное число ионов в поверхностном слое
$s_0$	– удельная поверхность
$\nu$	– частичная концентрация
$\bar{v}$	– парциальный мольный объем
$x_m$	– предельное количество адсорбата в монослое
$\Delta x$	– средний сдвиг частицы
$\Gamma_i$	– адсорбция (поверхностный избыток), моль/см <sup>2</sup>
$\Gamma_\infty$	– предельная адсорбция
$\Pi$	– расклинивающее давление
$\Phi$	– адсорбционный потенциал иона
$\alpha$	– коэффициент эффективности; поляризуемость

$\beta$	– коэффициент структурного сопротивления
$q$	– число молекул на $1 \text{ см}^2$ поверхности
$\delta$	– толщина поверхностного слоя
$\zeta$	– электрокинетический (дзета-) потенциал
$\theta$	– угол смачивания
$u$	– электрофоретическая подвижность
$\eta$	– коэффициент вязкости
$\eta_0$	– плотность поверхностного заряда
$\lambda$	– длина волны
$v$	– скорость коагуляции
$\pi$	– поверхностное давление
$\rho$	– плотность объемного заряда
$\sigma$	– удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение)
$\varphi_0$	– межфазный потенциал

## ВВЕДЕНИЕ

Материальная основа современной цивилизации связана с коллоидными системами – высокодисперсным состоянием вещества – и следует принимать коллоидное состояние как всеобщее состояние материи. Определение коллоидно-химических закономерностей является общим и основным способом познания физико-химических процессов в окружающем мире. Менделеев указывал, что «...вопросы коллоидной химии должно считать передовыми могущими иметь значение во всей физике и химии ...».

Так живые организмы – мышечная масса, гены, клеточные мембраны, кровь – являются коллоидными системами и их изучение необходимо для биолога.

Коллоидная химия проявляется в процессах формирования почв, их агротехнической ценности, засоленности, обработки и внесения удобрений. Коллоидно-химические свойства почв и их плодородие тесно связаны.

В геологии образование рудных месторождений, строение геологических структур и их генезис определяются коллоидно-химическими процессами.

Зернистые материалы и порошки, используемые в строительной промышленности, являются основой цементной, керамической, горной, металлургической отраслей промышленности. Знание коллоидно-химических процессов позволяют разработать методы создания новых материалов с заданными свойствами в соответствии с требованиями практики.

Получение новых синтетических материалов основано на знании коллоидно-химических закономерностей; оно способствовало развитию кожевенной, бумажной, текстильной, пищевой промышленности. Особое место занимает коллоидная химия в защите окружающей среды.

Курс коллоидной химии знакомит с классическими и современными основами учения о дисперсном состоянии тел, своеоб-

разии их свойств в коллоидном состоянии: гетерогенность, наличие «особых» молекул на межфазной границе, неустойчивость и индивидуальность. Курс дает полное представление о фундаментальных теоретических и практических основах этой пограничной области химии. Изложены коллоидно-физические закономерности, определяемые размерами частиц (молекулярно-кинетические, оптические свойства). Много внимания уделено поверхностным явлениям и составу поверхностных слоев, определяющих химию коллоидного состояния, – это процессы адсорбции на различных границах раздела фаз, образование двойного электрического слоя и устойчивость дисперсных систем, формирования структурированных систем и своеобразие их свойств. Во всех разделах коллоидной химии показана ведущая роль дисперсных (коллоидных) системы коллоидно-химических закономерностей (их теория и практика) во множестве технологических и природных процессах.

## Глава I

# КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

### 1.1. Специфические особенности коллоидных систем

Первоначально коллоидная химия была частью физической химии, лишь ее отдельной главой. Постепенно проблемы и задачи коллоидной химии разрастались и углублялись, что привело к выделению ее в самостоятельную науку. Практическая значимость коллоидной химии в настоящее время очень велика. Трудно назвать какую-либо отрасль народного хозяйства, где коллоидные системы, процессы, коллоидно-химические методы не нашли бы своего применения.

В обиходе с коллоидными системами человек встречался издавна, но их внимательное изучение проводится сравнительно недавно ( $\approx 150$  лет).

Основоположителем коллоидной химии считают английского химика Томаса Грэма. Однако, наблюдения, идеи, послужившие основой для формирования коллоидной химии были высказаны ранее другими исследователями (XVIII в. – начало XIX в.).

Так, итальянский ученый Франческо Сельми (40-е годы XIX в.) обратил внимание на особые свойства некоторых растворов, а именно  $As_2S_3$ ,  $AgI$ . Он отметил их способность давать осадки без заметной химической реакции, без изменения объема и температуры системы. Подобные растворы Сельми назвал «псевдорастворами». По современным понятиям, это типичные коллоидные системы.

В 1792 г. Ловицем было открыто явление адсорбции, относящееся к истинно коллоидно-химическим процессам. На основе этого явления им впервые в России было основано предприятие по рафинированию сахара и очистке спирта.



Основой для создания коллоидной химии послужили открытия, наблюдения профессора Рейса, Берцелиуса, Фарадея и др.

И все-таки формулировка основных коллоидно-химических идей, введение термина «коллоидная химия» проведена Грэмом.

Наблюдая физико-химические свойства веществ, не образующих кристаллические осадки, а формирующие студневидные аморфные осадки (например, клей, гуммиарабик, белки), Грэм обнаружил малую скорость диффузии, неспособность проходить через пергаментные мембраны. Все вещества, обладающие аналогичными свойствами, он назвал *коллоидами*, т.е. клееподобными, считая клей (по-гречески *χολα* – клей, *eidos* – вид) типичным представителем их. Все вещества по их способности к диффузии Грэм разделил на кристаллоиды и коллоиды, т.е. он полагал, что коллоиды – это особый класс химических веществ.

Однако русский ученый Веймарн показал, что одно и то же вещество в различных условиях может быть и кристаллоидом, и коллоидом. Так, Na в воде дает истинный раствор (т.е. кристаллоид по Грэму), а в бензоле – коллоидный раствор. Кроме того, Борщов заметил зависимость скорости диффузии от размеров частиц коллоидной системы (веществ). Все эти наблюдения поставили под сомнение вывод о коллоидах как об особом классе химических веществ. Было установлено (позднее и самим Грэмом), что любое вещество может быть получено в виде коллоида, т.е. необходимо говорить о ***коллоидном состоянии*** как о ***всеобщем состоянии материи***.

В чем специфика коллоидного состояния, чем оно характеризуется?

Коллоидное состояние характеризуется определенной ***дисперсностью*** (раздробленностью) вещества. В коллоидном состоянии вещество диспергировано до малых частиц, либо пронизано тончайшими порами. Эти частицы и поры превышают размеры молекул, невидимы в обычный микроскоп. Диспергированное вещество всегда находится в какой-либо среде, с которой находится во взаимодействии в определенной степени. Свойства диспергированного вещества нельзя рассматривать в отрыве от среды. Таким образом, коллоидные системы состоят

из двух фаз: **дисперсной фазы** (одной или несколько) – совокупность частиц или пор – и **дисперсионной среды**, т.е. все коллоидные системы являются гетерогенными. Отсюда вытекает, что коллоиды – это не особый класс химических веществ, а гетерогенные системы, содержащие вещества в **высокодисперсном (тонкоизмельченном) состоянии**. Понятие дисперсности применимо к частицам, размеры которых превышают размеры обычных молекул. Предложено классифицировать все дисперсные системы следующим образом:

Размеры частиц или пор, см

Грубодисперсные системы	$>10^{-4}$ (1 мкм)
Системы, промежуточной степени дисперсности (микрогетерогенные)	$10^{-4}-10^{-5}$ (1-10 мкм)
Высокодисперсные системы (коллоиды) (ультрамикрогетерогенные)	$<10^{-6}-10^{-7}$ (1-10 нм)

Казалось бы, при таком последовательном изменении размеров частиц следует ожидать постепенного изменения свойств вещества. И на самом деле, коллоидные частицы обладают более интенсивной окраской, большей прочностью и твердостью, чем крупные частицы того же вещества. В некоторых случаях возрастает растворимость практически нерастворимых веществ. Однако, наряду с изменениями характерных свойств, появляются совершенно новые свойства, присущие только коллоидному состоянию.

Таким образом, в коллоидном состоянии появляется новое качество – дисперсность (новая переменная, функциями которой становятся все свойства системы). Увеличение числа переменных усложняет систему. Многие законы физической химии при приложении к коллоидным системам приобретают иное звучание. Это обусловлено и тем, что законы физической химии созданы для идеализированных систем в предположении дальнейшего усложнения при переходе к реальным системам. Как раз

коллоидные системы и приближают нас к реальным телам и материалам.

С чем же все-таки связано своеобразие свойств веществ в коллоидном состоянии? Рассмотрим изменения, происходящие при диспергировании. Обычно количественной мерой дисперсности является удельная поверхность ( $s_0$ ), определяемая отношением:

$$s_0 = \frac{S}{V}, \quad (1.1)$$

где  $S$  и  $V$  – общая поверхность и объем дисперсной фазы (ДФ).

Для частиц, имеющих форму куба:

$$s_0 = \frac{6l^2}{l^3} = 6/l, \quad (1.2)$$

где  $l$  – длина ребра куба.

При  $l = 1$  см,  $s_0 = 6$  см<sup>2</sup>, а при  $l = 10^{-6}$  см  $s_0 = 6 \cdot 10^6 = 600$  м<sup>2</sup>.

Таким образом, при диспергировании увеличивается удельная поверхность  $s_0$ , достигая значительных величин. С ростом  $s_0$  будет расти и доля молекул, находящихся на поверхности раздела фаз, которые по энергетическому состоянию «особенные», отличные от молекул в объеме фазы.

Поверхностные «особенные» молекулы обладают избыточной свободной энергией ( $\mathcal{F}_s$ ), которая накапливается при совершении над системой работы по разрыву межмолекулярных связей при диспергировании.

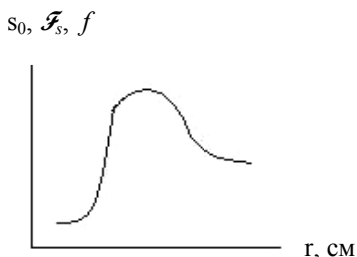
Доля «особенных» молекул  $f \approx 6/n$ , где  $n$  – число молекул на ребре. Более точно для куба предлагается выражение:

$$f = \frac{2[n^2 + (n-2)n + (n-2)^2]}{n^3}. \quad (1.3)$$

При достаточно высокой дисперсности доля «особенных» молекул уменьшается, т.к. уменьшается доля «объемных» молекул, и при  $n = 2$  исчезает совсем.

С ростом  $s_0$  увеличивается и доля ( $f$ ) молекул, находящихся на поверхности раздела фаз. Следует учесть, что доля поверхностных «особых» молекул не может безгранично увеличиваться при диспергировании. При сильном измельчении уменьшается и доля «объемных» молекул и по мере приближения к размерам молекул их доля становится равной 0 и понятие удельной поверхности теряет физический смысл. В конечном итоге неограниченное диспергирование гетерогенной системы переводит ее в гомогенный раствор.

Зависимость  $s_0$ ,  $\mathcal{F}_s$ ,  $f$  от размера дисперсных частиц выглядит следующим образом (рисунок 1.1). В области размеров  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  см указанные свойства предельно выражены. Поэтому можно сказать, что основная доля массы и энергии дисперсных систем сосредоточена в межфазных поверхностных слоях.



**Рис. 1.1.** Зависимость свойств дисперсных систем от размеров частиц

Таким образом, величина  $f$  характеризует молекулярную неоднородность системы, определяет свойство поверхности, состоящей из этих «особых» молекул. Отсюда для дисперсных систем важны явления, протекающие на поверхности раздела фаз (поверхностные явления). Дисперсные системы и поверхностные явления — едины, хотя они не ограничивают друг друга. Это единство составляет содержание коллоидной химии.

**В настоящее время коллоидная химия** — физическая химия дисперсных систем и поверхностных явлений.

Реальные тела взаимодействуют с окружающей средой через поверхность. Поэтому изучение поверхностных явлений помогает понять структуру тел, составляющих реальный мир.

Поверхностные молекулы различаются также и между собой. Поверхность реальных тел состоит из множества выступов, впадин, участков различной кривизны. Так, даже тонко отполированные зеркала имеют на поверхности выступы до  $3 \cdot 10^{-7}$  см. Силовое поле, а, следовательно, локальные значения поверхностной энергии различны на этих участках: поэтому две системы одного и того же состава с одинаковой удельной поверхностью могут оказаться энергетически неравноценными. Отсюда особенность коллоидных систем – невоспроизводимость, индивидуальность. Кроме того, из-за избытка свободной энергии дисперсные системы являются термодинамически неустойчивыми. Для них характерны самопроизвольные процессы, снижающие избыток энергии путем уменьшения дисперсности. При этом система не изменяет своего химического состава, меняет только энергетические характеристики, а отсюда и коллоидно-химические свойства.

Таким образом, основные особенности коллоидных систем:

- 1) дисперсность; 2) гетерогенность; 3) невоспроизводимость; 4) лабильность (неустойчивость).

## 1.2. Классификация дисперсных систем

Многообразие свойств дисперсных систем не позволяет провести классификацию одним способом по единичному признаку. Поэтому классификацию проводят по нескольким признакам, что позволяет более полно представить специфические особенности дисперсных систем.

### *а) Классификация по дисперсности*

Интервалы размеров частиц, которые позволяют выделить грубо- и высокодисперсные системы, представлены на стр. 7. Необходимо учитывать, что система приобретает коллоидные свойства тогда, когда одно из трех измерений соответствует высокой дисперсности. Так, например, тонкая пластина толщиной  $10^{-6}$  см ( $s_0 = 200 \text{ м}^2$ ), тонкие нити с сечением  $10^{-6} \times 10^{-6}$  см ( $s_0 \approx 400 \text{ м}^2$ ) являются коллоидными системами. К ним относятся природные и синтетические волокна, нервы, мышцы и т.д.

Твердые тела, пронизанные тонкими порами и называемые капиллярно-пористыми, также являются предметом изучения

коллоидной химии. Примером могут служить почвы, грунты, горные породы, адсорбенты, катализаторы, спрессованные порошки и т.д., удельная поверхность таких систем достигает сотен и тысяч м<sup>2</sup>.

В грубодисперсных системах частицы дисперсной фазы оседают в гравитационном поле, видимы в обычный микроскоп, не проходят через бумажные фильтры. Частицы высокодисперсных систем не видимы в оптический микроскоп, проходят через бумажные фильтры и не оседают (всплывают).

При размерах частиц, меньших 10<sup>-7</sup> см, размеры приближаются к молекулярным, и система становится гомогенной.

#### ***б) Классификация по агрегатному состоянию***

Дисперсная фаза и дисперсионная среда коллоидных систем может находиться в различных агрегатных состояниях. По виду агрегатного состояния все дисперсные системы можно разделить на 9 типов (таблица 1).

*Таблица 1*

**Типы дисперсных систем**

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение системы	Тип системы	Примеры
1	2	3	4	5
твердая	жидкость	т/ж	Золи, суспензии	Золи Me в воде, взвеси в природных водах
жидкость	жидкость	ж/ж	эмульсии	Молоко, смазки, природная нефть
газ	жидкость	г/ж	Газовые эмульсии, пены	Мыльная пена
твердая	твердая	т/т	Твердые коллоидные растворы	Минералы, сплавы, бетон, самоцветы, сталь
жидкость	твердая	ж/т	Пористые тела, капиллярные системы, гели	Адсорбенты, почвы, некоторые минералы (опал, жемчуг)

1	2	3	4	5
газ	твердая	г/г	Капиллярные системы, ксерогели	Пемза, силикагель, активированный уголь
твердая	газ	т/г	Аэрозоли (дымы)	Табачный дым, угольная пыль
жидкость	газ	ж/г	Аэрозоли (туманы)	Туман, кучевые облака, тучи
газ	газ	г/г	Системы с флуктуацией плотности	Атмосфера Земли

Для газов характерна неограниченная взаимная растворимость, и поэтому получить систему г/г практически невозможно. Однако в гомогенной газовой среде возможны кратковременные флуктуации (изменения) плотности, что можно рассматривать как гетерогенные образования, аналогичные частицам дисперсной фазы.

Принято высокодисперсные системы называть *золями*, а грубодисперсные системы – *суспензиями* (тип т/ж) и *эмульсиями* (тип ж/ж). По природе дисперсионной среды различают *гидрозоли*, алкозоли, органозоли, аэрозоли. Основным признаком дисперсионной среды – *непрерывность*.

Можно привести примеры многих известных нам реальных систем, которые по размерам соответствуют коллоидным. Так, например, грунты ( $> 50$  мкм), муть в природных водах (10 – 100 нм), эритроциты крови человека ( $\approx 7$  мкм), кишечная палочка (3 мкм), дым (древесный уголь – 30-40 нм) и т.д.

#### ***в) Классификация по структуре***

Данная классификация проводится по характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы между собой. Различают *связнодисперсные* системы, в которых частицы связаны друг с другом либо физическими, либо химическими силами и образуют структуру. Дисперсная фаза не может перемещаться свободно. Примерами таких систем служат капиллярно-пористые тела, концентрированные суспензии (пасты), концентрированные эмульсии, мембраны, бетон и т.д.

В *свободнодисперсных* системах частицы дисперсной фазы перемещаются свободно под действием броуновского движения

или силы тяжести. Эти системы не оказывают сопротивление сдвигу, обладают текучестью и ведут себя, как обычные жидкости (например, золи, разбавленные эмульсии, аэрозоли).

### **2) Классификация по межфазному взаимодействию**

По данному способу классификации деление проводят по типу взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Для лиофильных (*лио* – жидкость, *филио* – люблю) систем характерно сильное взаимодействие дисперсной фазы со средой. Это взаимодействие приводит к образованию *сольватных* (в случае водной среды – гидратных) слоев из молекул среды.

Лиофильные коллоиды – молекулярные коллоиды, а также лиофильные суспензоиды (глины, мыла) – диспергируются самопроизвольно, образуя термодинамически устойчивые системы. Выше мы указывали, что при диспергировании увеличивается поверхностная (свободная) энергия. Для лиофильных систем свободная энергия уменьшается:

$$\Delta F_s = \Delta U - T\Delta S < 0 \quad (1.4)$$

– это выражение служит критерием лиофильности (Ребиндер и др.). Увеличение энтропии в процессе диспергирования обычно способствует уменьшению  $\Delta F_s$ , поскольку система приходит к более равномерному распределению дисперсной фазы в среде ( $\Delta S$  смешения  $> 0$ ).

Баланс внутренней энергии  $\Delta U$  в процессе диспергирования складывается из затраты энергии на разрыв молекулярных связей с образованием новой поверхности (работа когезии  $W_c$ ) и выигрыша в результате межфазного сольватационного взаимодействия (работа адгезии  $W_a$ ). Для лиофильных систем  $W_a > W_c$ , а это означает, что внутренняя энергия системы уменьшается в результате диспергирования ( $\Delta U < 0$ ).

Отсюда можно также показать общность процесса диспергирования и растворения, поскольку растворение, например кристаллов, определяется соотношением энергии сольватации  $W_a$  и энергии разрушения кристаллов  $W_c$  с учетом энтропии смешения.



Лиофобные коллоиды характеризуются энергией связи внутри дисперсной фазы значительно большей, чем энергия межфазного взаимодействия ( $W_c \gg W_a$ ), и это различие не компенсируется энтропийным фактором:

$$\Delta F_s = \Delta U - T\Delta S > 0 \quad (1.5)$$

В этом случае диспергирование не идет самопроизвольно, а требует затраты внешней работы. Лиофобные системы термодинамически неустойчивы и обладают значительным поверхностным натяжением ( $\sigma$ ) на межфазной границе ( $W_a - \min$ ).

Таким образом, для лиофобных систем проблема устойчивости имеет первостепенное значение. Несмотря на термодинамическую неустойчивость, многие лиофобные системы существуют в метастабильном состоянии очень долгое время.

#### **д) Классификация по фазовой различимости**

В данной классификации уделяют особое внимание растворам высокомолекулярных соединений (ВМС). Растворы ВМС являются истинными *молекулярными* растворами. При растворении в подходящем растворителе ВМС самопроизвольно распадаются до отдельных молекул (например, растворы белков в воде, поливинилхлорида в бензоле и т.д.). Однако в большинстве случаев размеры макромолекул сравнимы с размерами дисперсных частиц, особенно современных супермолекулярных ВМС (молекулярная масса от 1 до 10 миллионов). Поэтому растворы ВМС заметно проявляют коллоидно-химические свойства – малая диффузия, рассеяние света, структурообразование, электрокинетические и т.д. В общем случае растворы ВМС сочетают свойства и молекулярных, и коллоидных растворов. По предложению Жукова И.И. растворы ВМС называли *молекулярными коллоидами*, которые являются лиофильными и устойчивыми, гомогенными однофазовыми системами.

Второй класс систем – *суспензоиды* – типичные высокодисперсные гетерогенные системы (и лиофильные, и лиофобные), частицы которых представляют собой агрегаты атомов и молекул (золи, суспензии) и отделены от дисперсионной среды реальной границей раздела.

Отличие макромолекулы от дисперсной частицы заключается в способности ВМС изменять конфигурацию макромолекулярных цепей в результате внутримолекулярных взаимодействий. С ростом концентрации раствора ВМС усиливаются и внутри-, и межмолекулярные взаимодействия. Сворачивание линейной макромолекулы в клубок снижает различие растворов ВМС и дисперсных систем.

### **Вопросы для контроля**

1. Чем определяется *коллоидное состояние* вещества?
2. Каковы специфические особенности коллоидных систем?
3. По каким признакам проводят классификацию дисперсных систем?
4. Что является мерой дисперсности коллоидных систем?
5. Что представляют собой «особые» молекулы дисперсных частиц?

## Глава II

# МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### 2.1. Диспергационные методы получения дисперсных систем

Диспергирование – измельчение – это процесс, встречающийся в больших масштабах в природе и один из распространенных и многотоннажных процессов в технике. К процессам диспергирования относятся получение высокодисперсных порошков, служащих наполнителями для полимеров и пигментами для красок, получение различных смазывающих материалов, измельчение горных пород перед флотационным обогащением, измельчение зерна, цемента, угля, красок и т.д. Следует учесть, что процесс диспергирования связан с большим расходом электроэнергии ( $\approx 70$  млрд долларов в год).

Самым простым методом диспергирования является простое механическое дробление. Однако сухое дробление не дает высокодисперсных частиц (мелких частиц), меньше чем  $5 - 50$  мкм. Прибавление жидкости или другого какого-либо вещества, химически не реагирующего с диспергируемым веществом, позволяет получить частицы с радиусом  $0,1 - 5$  мкм. Поэтому техника измельчения применяет несколько методов: 1) чисто механическое измельчение, 2) механическое измельчение с прибавкой нейтрального вещества, 3) механическое измельчение с прибавкой химически действующих веществ.

Изучение механизма диспергирования твердых тел показало, что в процессе диспергирования на поверхности тела образуются микротрещины. Образование микротрещин служит причиной резкого понижения прочности твердых тел. Микротрещины образуются там, где имеются дефекты структуры, расстояние

между ними  $\approx 10^{-6}$  см, т.е. один дефект на 100 правильных межмолекулярных или межатомных связей. При нагрузках меньших предела прочности микротрещины затягиваются («залечиваются»).

Получение высокодисперсных систем осуществляется путем дополнительного диспергирования грубых суспензий. Обычно грубую дисперсию обрабатывают в жидкой среде в шаровых мельницах, краскотерах, коллоидных мельницах. В этих аппаратах частицы подвергаются ударам, раздавливанию, истиранию.

*Шаровая мельница* представляет полый металлический цилиндр, частично (30 – 40% от объема мельницы) заполненный металлическими или фарфоровыми шарами. В цилиндр загружают грубую дисперсию и дисперсионную среду со стабилизатором, после этого цилиндр приводят в медленное вращение. Шары под действием центробежной силы прижимаются к стенке, поднимаются на определенную высоту, затем, оторвавшись, падают на нижние шары и дробят частицы, попавшие между ними. Объем дисперсии не должен превышать 20% от объема мельницы. Увеличение числа шаров ( $> 40\%$ ) снижает высоту, с которой они падают, и измельчение ухудшается. При меньшем числе шаров они скользят по стенке, что ухудшает измельчение и повышает износ шаров. При сухом помоле радиус частиц порядка 60 мкм, при мокром – может приближаться к коллоидным размерам.

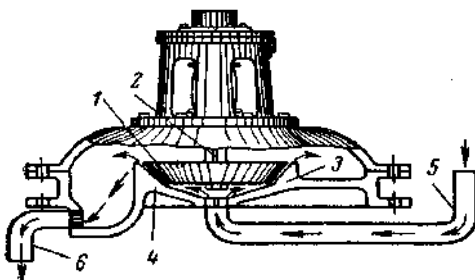
Шаровые мельницы имеют ряд преимуществ – замкнутое пространство уменьшает потери, можно вести диспергирование долго, до нужной степени дисперсности. Недостаток – изнашивание шаров, загрязнение дисперсий, малая производительность.

*Краскотеры* – раздавливание частиц между двумя вращающимися валиками или между валиком и неподвижной поверхностью.

Наибольшую степень диспергирования можно получить в *коллоидных мельницах*. Первая коллоидная мельница была сконструирована Плаузоном. Она представляет собой металлический кожух, охлаждаемый водой, в котором вращается вал. На валу в несколько рядов укрепляются металлические пальцы – била. На внутренней стороне кожуха укреплены металлические зубья,

между которыми при вращении проходят била. Скорость вращения вала – 10000 – 20000 об/мин. Дробление происходит за счет удара частиц о била и зубья, и за счет растирания.

Относительно высокодисперсные системы можно получить с помощью коллоидных мельниц. Разработан ряд конструкций коллоидных мельниц, один из которых приведен на рисунке 2.1.



**Рис. 2.1.** Схема коллоидной мельницы

Коллоидная мельница состоит из ротора (1) в виде конического диска, укрепленного на валу (2), и статора (3). Рабочие поверхности ротора и статора пришлифованы друг к другу, и щель между ними составляет не более 0,05мм. Степень дисперсности зависит от ширины зазора. Ротор приводится во вращение со скоростью порядка 9000 об/мин. Грубодисперсная суспензия подается по трубе (5) под вращающийся диск и проталкивается через щель центробежной силой, затем удаляется через трубу (6). При вращении ротора центробежная сила оказывает разрывающее усилие на частицы, в результате которого происходит диспергирование. С увеличением скорости вращения ротора и уменьшения толщины щели возрастает степень дисперсности.

При малой прочности диспергируемого вещества (сера, графит, гипс) измельчение можно вести с помощью ультразвука, которые получают с помощью пьезоэлектрических осцилляторов. Принцип их действия основан на превращении электрических колебаний в механические. Кварцевые осцилляторы – ультразвуковые волны с частотой до 1 миллиона колеб/с. С по-

мощью магнитострикционных осцилляторов (ферромагнитный стержень) получают волны до 50000 тыс. колеб./с.

Принцип работы – пьезоэлектрическую пластинку помещают в жидкость с низкой диэлектрической проницаемостью, например, в трансформаторное масло, прикладывают разность потенциалов. Через масло ультразвуковые колебания передаются сосуду с системой, подвергающейся диспергированию.

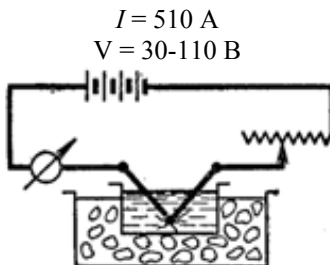
Под влиянием ультразвуковых колебаний в системе возникают местные, быстро чередующиеся сжатия и расширения вещества, приводящие к образованию мельчайших полостей (кавитаций). Эти сжатия, растяжения, кавитации разрушают твердую фазу, т.е. диспергируют ее. Следует учесть, что при диспергировании с помощью ультразвука последние могут вызвать коагуляцию в результате скопления частиц в узлах колебаний и движения меньших частиц по направлению к большим. И может быстро достигаться равновесие, при котором диспергируется столько же вещества, сколько его выпадает из золя в осадок.

Для диспергирования широко применяют вибромельницы, работа которых основана на воздействии на материал частопеременных силовых импульсов. Вибромельницы – это сочетание коллоидной мельницы и вибратора. Частота вибрации совпадает со скоростью вращения коллоидной мельницы.

Известны виброизмельчители, принцип действия которых состоит в соударении частиц в движущихся с большой скоростью пересекающихся потоках газа или пара. При скоростях больших 100 м/с наступает вибрационный режим разрушения. Преимущества: тонкий помол, отсутствие загрязнений, экономичность.

К диспергационным методам можно отнести получение золь электрораспылением в вольтовой дуге металлических электродов, погруженных в дисперсионную среду. Так как процесс протекает при высокой температуре дуги, то происходит испарение металла и последующее охлаждение при соприкосновении с окружающей средой и конденсации. Поэтому этот метод комбинированный (диспергирование + конденсация).

Метод электрораспыления был предложен Бредигом в 1998 г.



**Рис. 2.2.** Получение зольей электрораспылением

Для получения более стойких зольей в среду добавляют стабилизатор, например, малые добавки гидроксидов щелочных металлов.

Метод Бредига из-за высоких температур вольтовой дуги пригоден для получения гидрозольей.

Сведберг усовершенствовал этот метод для получения органо-зольей. Он использовал переменный ток высокой частоты, а сам процесс электрораспыления проводил путем погружения электрода в металлический порошок, находящийся в среде. Электрораспыление происходит в результате проскакивания искры между отдельными частицами порошка.

М.А. Луниной усовершенствован метод получения органо-зольей металлов: переменный ток пропускают через слой металлического порошка, находящийся в среде. Получены органозоли Ni, Fe, Al, Wo, Cr и т.д.

Органозоли широко применяются при гидрировании и восстановлении различных органических соединений, в качестве катализаторов жидкого топлива в ракетах, как наполнители пластических масс, клеев, антикоррозионных лаков и красок, в медицине для приготовления лекарственных препаратов.

### ***Адсорбционное понижение прочности твердых тел (эффект Ребиндера)***

Введение ПАВ уменьшает работу образования новых поверхностей в процессах деформации и разрушения. Эффект Ребиндера проявляется при совместном действии среды и определенных механических напряжений. Интенсивность воздействия

среды на процесс диспергирования зависит от следующих факторов:

- 1) химической природы среды и твердого тела;
- 2) реальной структуры твердого тела – количества и характера дефектов, наличия и размера микротрещин;
- 3) способа приложения механического воздействия, температуры, количества и фазового состояния среды, времени контакта.

По Гриффитсу прочность реального твердого тела  $P_0$  определяется следующим соотношением:

$$P_0 = \sqrt{\frac{\sigma E}{l}}, \quad (2.1)$$

где  $\sigma$  – поверхностная энергия (поверхностное натяжение),  $E$  – модуль Юнга (модуль сдвига),  $l$  – размер трещины (длина).

Прочность идеального тела выражается соотношением:

$$P_{uo} \approx \frac{\sigma}{b} \approx E = \sqrt{\frac{\sigma E}{b}}, \quad (2.2)$$

где  $b$  – размер молекул (межатомное расстояние).

Отсюда уравнение Гриффитса может быть представлено отношением размера молекул и размера дефекта.

$$\frac{P_0}{P_{uo}} \approx \left( \frac{b}{l} \right)^{1/2}. \quad (2.3)$$

Вышесказанное справедливо для хрупкого разрушения твердого тела.

Уравнение Гриффитса можно использовать для сопоставления понижения поверхностной энергии  $\Delta\sigma$  и прочности  $\Delta P$  твердых тел под действием активных сред. По Ребиндеру наибольшее понижение прочности твердого тела должно происхо-



дить при его контакте с родственной жидкой средой (по характеру межатомных расстояний – взаимодействий).

## 2.2. Конденсационные методы получения дисперсных систем

### *Химическая конденсация*

В этом методе частицы дисперсной фазы образуются в результате химической реакции. Любая химическая реакция, протекающая с образованием новой фазы (выделением осадка), может быть источником получения коллоидных систем с высокой степенью дисперсности ( $\approx 10^{-6}$  см).

Широкое распространение получило использование *реакции обмена* для получения различных золей (AgI, AgCl, BaSO<sub>4</sub> и т.д.):



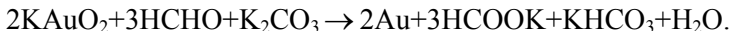
При этом необходимо учесть, что использование эквивалентного количества компонентов приводит к образованию осадка. Для получения золей необходимо взять один из компонентов в избытке. Концентрация вещества в растворе должна превышать растворимость полученных нерастворимых соединений (например, для AgCl  $\text{ПР} = 1,25 \cdot 10^{-5}$ , AgI –  $9,7 \cdot 10^{-9}$  моль/л).

При проведении химической реакции возникает большое число зародышей дисперсной фазы. Для получения высокодисперсной системы необходимо, чтобы скорость образования зародышей превышала скорость роста кристаллов. Такое условие достигается путем вливания более концентрированного раствора в разбавленный при сильном перемешивании.

С помощью *реакции восстановления* можно получить золи различных металлов, а также их оксидов. Так к раствору K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, полученному по реакции:



по каплям добавляют слабый раствор формальдегида и получают красный золь золота ( $r = 20$  нм).

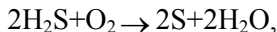


Для получения монодисперсного золя золота в раствор перед восстановлением вводят зародышевый золь золота ( $r = 3$  нм), который можно получить восстановлением хлорида золота фосфором. На поверхности зародышей равномерно распределяется золото, выделившееся при восстановлении  $\text{KAuO}_2$  и образуется монодисперсный золь, число частиц будет равно числу введенных зародышей. Чем меньше введено зародышей, тем больше размер частиц.

Золь  $\text{MnO}_2$  может быть получен путем восстановления  $\text{KMnO}_4$  тиосульфатом натрия:

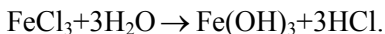


Простейшим примером получения золь *реакцией окисления* является окисление сероводорода кислородом в водной среде. Основная реакция протекает по уравнению:



с образованием золя серы. Параллельно протекают более сложные реакции окисления с образованием полиотионовых кислот, в частности пентаотионовой кислоты  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ , которая стабилизирует золь серы.

Золи гидроокисей тяжелых металлов можно получить *гидролизом* растворов их солей. Так, в кипящую воду добавляют небольшое количество хлорида железа  $\text{FeCl}_3$  и получают краснокоричневый золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



Стабилизатором золя может служить соль неполного гидролиза  $\text{FeOCl}$ .

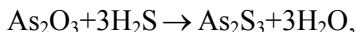
Золь гидроокиси Fe можно получить действием щелочи на раствор хлорного железа. При этом щелочи нужно взять меньше, чем необходимо по уравнению реакции, т.е. должен быть избыток соли (тяжелого металла) и прибавление щелочи идет мед-

ленно, постепенно. При таком способе сначала образуется основная соль, а затем  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Таким способом можно получить золи  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и др. Частицы зольей имеют положительный заряд.

Известны способы получения отрицательных зольей гидроксидов тяжелых металлов (Грэм): к раствору соли тяжелого металла сначала добавляют органическое окисоединение (оксикислота, сахар, многоатомный спирт), затем на полученную смесь действуют избытком щелочи. При таком методе получения сложно определить стабилизатор и написать формулу мицеллы.

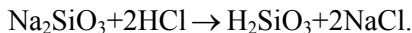
Следует отметить, что образующиеся в результате реакции электролиты способствуют коагуляции и понижают устойчивость зольей. Поэтому реакции типа



более благоприятны. В избытке  $\text{H}_2\text{S}$  образуется сульфокислота  $\text{H}_2\text{AsS}_3$  на поверхностичастиц, которая своим анионом соединяется с поверхностью, заряжая мицеллу отрицательно.

Золи сернистых металлов можно получить и в органических растворителях, попуская сероводород через спиртовые растворы солей металлов.

Золи неорганических кислот можно получить действуя на соответствующую соль сильной кислотой.



**Физическая конденсация** – метод прямой конденсации: примером может служить получение золя ртути пропусканием паров  $\text{Hg}$  через слой воды (Нортлунд). Подобным образом можно получить золи S, Se, Te. Методом прямой конденсации можно получить также золь Na в бензоле.

Пары Au, Pt, Cu, Ag можно получить в вольтовой дуге и путем конденсации в воде, спирте, глицерине, бензоле можно получить соответствующие золи. Строение мицелл этих зольей мало изучено, но предполагают, что стабилизаторами служат окислы этих веществ. Образование окислов, обладающих свойствами электролитов, подтверждается возрастанием электропровод-

ности системы. Более стойкие золи получают введением в систему стабилизирующего электролита.

### ***Метод замены растворителя***

Это метод сводится к тому, что вещество, из которого хотят получить золь, растворяют в соответствующем растворителе, а затем раствор смешивают с другой жидкостью, в которой вещество нерастворимо. В присутствии стабилизатора вещество не выпадает в осадок, а выделяется в виде золя. Этим способом получают гидрозолы канифоли и серы. Перрен получал золи гуммигута и мастики. Растворителем служит этанол, стабилизатором – различные примеси в очень малых количествах. Строение мицелл неизвестно, но во всех случаях частицы заряжены отрицательно.

## **2.3. Методы очистки дисперсных систем**

Обычно коллоидные системы очищают от электролитов образовавшихся в процессе получения дисперсных систем. Электролиты приводят к коагуляции – слипанию частиц друг с другом – и разрушению коллоидной системы в результате разделения на две фазы.

**Диализ.** Диализ был исторически первым методом очистки, который предложил Т. Грэм (1861). Очищаемый золь заливают в сосуд, дном которого служит мембрана, задерживающая коллоидные частицы и пропускающая молекулы растворителя и низкомолекулярные примеси. Внешней средой, контактирующей с мембраной, является растворитель. низкомолекулярные примеси, концентрация которых в золе выше, переходят сквозь мембрану во внешнюю среду (диализат). Очистка идет до тех пор, пока концентрация примесей в золе и диализате не станут близкими по величине. Если обновлять растворитель, то можно практически полностью избавиться от примесей. Эффективность очистки зависит от свойств мембраны. Как правило, мембраны имеют пористую природу. Размеры пор, сквозь которые проходят низкомолекулярные вещества, должны быть достаточно малыми, чтобы через них не проходили коллоидные частицы или макромолекулы. В работах Грэма и его современников мем-

браной служил мочевой пузырь быка. На последующих стадиях применения диализа вместо мочевого пузыря животных использовались преимущественно мембраны из коллодия (раствора нитрата целлюлозы в смеси спирта и эфира). Коллодиевые мембраны получают нанесением раствора нитрата целлюлозы на твердую поверхность. После частичного высушивания пленку из коллодия помещают в воду, где происходит растворение оставшихся в ней спирта и эфира. Размеры пор мембраны зависят от количества остаточного растворителя: с уменьшением содержания растворителя в пленке размер пор уменьшается. Впоследствии коллодиевые мембраны для препаративного диализа были повсеместно вытеснены целлофановыми. Целлофан представляет собой пленочный материал из особой структурной модификации целлюлозы – гидратцеллюлозы. Для его получения природную целлюлозу (из хлопка, древесины и т.п.) обработкой концентрированной щелочью и сульфидом углерода переводят в растворимое состояние. Продавливая раствор через узкие щели, формируют пленку или трубку, в которые вводят пластификатор – вещество, улучшающее эластичность материала. Пластификатором для целлофана обычно служит глицерин.

**Ультрафильтрация.** Ультрафильтрация – метод очистки путем продавливания дисперсионной среды вместе с низкомолекулярными примесями через ультрафильтры. Ультрафильтрами служат мембраны того же типа, что и для диализа. В мешочек из ультрафильтра наливают очищаемый золь или раствор высокомолекулярного вещества. К золью прилагают избыточное, по сравнению с атмосферным, давление. Его можно создать либо с помощью внешнего источника (баллон со сжатым воздухом, компрессор и т.п.), либо большим столбом жидкости. Дисперсионную среду обновляют, добавляя к золью чистый растворитель, обновление проводят по возможности быстро и чтобы скорость очистки была достаточно высокой. Это также достигается применением значительных избыточных давлений и для выдерживания таких нагрузок мембрану наносят на механическую опору. Такой опорой служат сетки и пластинки с отверстиями, стеклянные и керамические фильтры. Иногда мембраны получают просто нанесением коллодия на пористые материалы. Другой путь ускорения очистки – применение фильтров с отно-

сительно крупными порами, так как через крупные поры жидкость протекает быстрее. Однако предельные размеры пор мембраны ограничены.

**Электродиализ.** Очистку от электролитов можно значительно ускорить, применяя налагаемую извне разность потенциалов. Для ускорения очистки мембраны часто изготавливают из ионообменных смол, электрическое сопротивление которых в воде значительно ниже такового пленок из коллодия и целлофана. К преимуществам ионообменных мембран следует отнести высокую селективность, т.е. избирательность к переносу катиона или аниона при наложении электрического поля. В электродиализаторах обычно с одной стороны камеры устанавливают анионообменную мембрану, а с другой – катионообменную. В анионообменных мембранах в матрице смолы фиксированы катионные группы. В водных растворах подвижные анионы могут замещаться ( $\text{OH}^-$  на  $\text{Cl}^-$  или  $\text{SO}_4^{2-}$  и т.п.). Электростатическое отталкивание препятствует внедрению в анионообменную мембрану катионов. По тем же причинам в катионообменных мембранах, содержащие фиксированные группы типа  $-\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{COO}^-$  и др., затруднено внедрение анионов.

Электродиализатор состоит из трех камер – среднюю заполняют очищаемой системой, остальные – водой. В две камеры, примыкающие к средней, непрерывно подают тщательно очищенную от электролитов воду.

### Вопросы для контроля

1. Каковы условия диспергирования в шаровых мельницах?
2. В чем заключается эффект Ребиндера?
3. Каким образом регулируют дисперсность частиц при диспергировании в коллоидных мельницах?
4. Назовите типы конденсационных методов получения дисперсных систем.
5. Какие условия необходимо соблюдать для получения золь методом конденсации?

## Глава III

# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Молекулярно-кинетические свойства растворов определяются не составом, а самопроизвольным движением молекул и их числом, т.е. числом кинетических единиц в единице объема или массы. К таким *коллигативным* свойствам относятся осмотическое давление, диффузия и др.

В какой степени проявляются эти свойства у коллоидных систем?

### 3.1. Броуновское движение

Коллоидные частицы занимают промежуточное положение между вечно движущимися молекулами и практически неподвижными в отсутствии внешних сил крупными телами. Поэтому в начальном этапе развития коллоидной химии возник вопрос: обладают ли коллоидные частицы беспорядочным непрерывным движением? Оказалось, что в отличие от молекул непрерывное движение частиц можно наблюдать непосредственно на коллоидных системах. Это было показано английским ботаником Броуном Р. (1828 г.), наблюдавшим под микроскопом движение частиц цветочной пыльцы и спор растений. Первоначально этому движению приписывалась связь с жизненными процессами, а также влияние температуры, конвективных потоков жидкости, вибрацией аппаратуры и т.д.

Но самим Броуном было замечено изменение интенсивности движения в зависимости от размеров частиц: увеличение интенсивности движения с уменьшением размера частиц. Позднее такое движение частиц, получившее название броуновского движения, наблюдали ряд других исследователей. Было обнаружено и вращательное броуновское движение.

Гуи (1888 г.) и Экспер (1900 г.) предположили, что причина броуновского движения — тепловое движение молекул среды. При беспорядочном движении молекул среды удары, испытываемые коллоидной частицей, в какой-то момент могут быть нескомпенсированы, т.е. число ударов или их интенсивность будут более сильными с одной стороны, что вызывает смещение частицы. С увеличением размера и массы частицы вероятность компенсации ударов возрастает и подвижность частицы уменьшается. Так опытами показано, что частицы размером 5 мкм совершают только колебательные движения, а при больших размерах броуновское движение прекращается. Тепловой характер броуновского движения подтвержден в работах Перрена, Сведберга, теоретическими расчетами Эйнштейна и Смолуховского.

Число ударов, испытываемых коллоидной частицей, огромно. Поэтому последняя меняет свое направление и скорость довольно часто (свыше  $10^{20}$  раз в сек.). В таких условиях определить путь частицы весьма затруднительно.

В качестве характеристики движения Эйнштейн (1905 г.) предложил средний сдвиг частицы  $\overline{\Delta x}$  за время  $t$ , т.е. отрезок прямой, соединяющей начальную точку движения ( $t = 0$ ) с положением частицы в момент времени  $t$  в плоскости горизонтальной проекции.

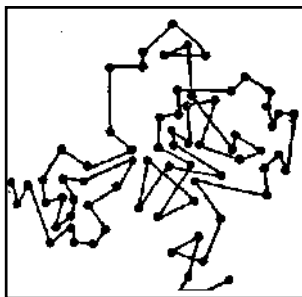


Рис. 3.1. Броуновское движение частицы

Усредненная величина  $\overline{\Delta x^2}$  может быть вычислена на основании статистических законов:



$$\overline{\Delta x^2} = b \frac{Tt}{6\pi\eta r}, \quad (3.1)$$

где  $T$  – температура;  $t$  – время;  $r$  – радиус сферической частицы;  $6\pi\eta r$  – коэффициент гидродинамического сопротивления;  $\eta$  – коэффициент вязкости.

По теории Эйнштейна

$$b = \frac{2R}{N} = 2k, \quad (3.2)$$

где  $R$  – газовая постоянная;  $N$  – число Авогадро;  $k$  – постоянная Больцмана.

Отсюда

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{RT}{3\pi\eta r N} t. \quad (3.3)$$

Теория Эйнштейна подтверждена опытами Перрена и др., которые использовали в своих опытах частицы гуммигута, мастики с точным известным радиусом, равным 1 мкм.

Несмотря на то, что коллоидные частицы обладают явно выраженным броуновским движением, диффузия и осмос долгое время не были обнаружены. В чем причина?

### 3.2. Осмотическое давление

Для идеальных растворов зависимость осмотического давления от концентрации выражается уравнением Вант-Гофа:

$$\overline{P} = cRT, \quad (3.4)$$

где  $\overline{P}$  – осмотическое давление;  $c$  – концентрация в моль/л.

Осмотическое давление зависит от числа кинетических единиц в единице объема системы. В приложении к коллоидным

системам пользуются понятием *частичная концентрация*  $\nu$ , т.е. числом коллоидных частиц в единице объема ( $1 \text{ см}^3$ ,  $\text{м}^3$ ). Весовую концентрацию (грамм-частичную) можно связать с частичной (счетной) концентрацией выражением:

$$c_d = \frac{\nu}{N}. \quad (3.5)$$

Тогда величина осмотического давления для коллоидных систем выражается следующим образом:

$$\bar{P} = \frac{\nu RT}{N} = \nu kT, \quad (3.6)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана.

Таким образом, уравнение (3.4) для истинных растворов равно применимо и к коллоидным системам.

Однако, осмотическое давление коллоидных систем мало по сравнению с таковым истинных растворов. Для выяснения причины рассмотрим (сравним) 2 системы с осмотическими давлениями  $\bar{P}_1$  и  $\bar{P}_2$ :

$$\begin{aligned} \bar{P}_1 &= \nu_1 kT \\ \bar{P}_2 &= \nu_2 kT \end{aligned} \quad (3.7)$$

или

$$\frac{\bar{P}_1}{\bar{P}_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}. \quad (3.8)$$

Отсюда вытекает, что осмотическое давление зависит только от числа частиц. Но при одной и той же весовой концентрации истинного раствора и коллоидного раствора, численная концентрация (число частиц) коллоидной системы вследствие большого размера (значит и массы) частиц всегда меньше, чем у истинного раствора. Следовательно, и меньше осмотическое давление.

Вторая особенность осмотического давления коллоидных систем – непостоянство. Это обусловлено тем, что коллоидные системы термодинамически неустойчивы и стремятся к уменьшению поверхности путем слипания (агрегации) частиц. Для коллоидных систем одной и той же весовой концентрации, но различающихся размером частиц, можно записать:

$$\frac{\overline{P}_1}{\overline{P}_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{c/(4/3\pi r_1^3 \rho)}{c/(4/3\pi r_2^3 \rho)} = \frac{r_2^3}{r_1^3}. \quad (3.9)$$

Отсюда следует, что осмотическое давление обратно пропорционально кубу радиуса частиц, т.е. даже небольшое изменение радиуса ведет к большому изменению величины осмотического давления. С ростом размера частиц величина  $\overline{P}$  значительно уменьшается. Агрегация частиц в коллоидных системах происходит под действием даже очень слабых внешних воздействий. Метод осмометрии нельзя использовать для определения размеров коллоидных частиц по вышеуказанной причине, а также вследствие присутствия в коллоидных системах электролитов. Удалить электролит диализом невозможно, т.к. при этом может уходить и стабилизирующий электролит.

### 3.3. Диффузия

*Диффузия* – процесс самопроизвольного выравнивания концентрации в системе, приводящий к установлению одинакового значения химического потенциала  $\mu_i$  (концентрации) каждого компонента в системе.

Рассмотрим распределение вещества в пространстве и во времени. Допустим раствор (молекулярный или коллоидный) с концентрацией  $c$  отделен перегородкой от чистого растворителя. Представим, что вынимаем перегородку без перемешивания в момент времени  $t = 0$  и ведем наблюдения за изменением концентрации в процессе диффузии растворенного вещества. Кривые на рисунке 3.2 показывают распределение вещества в системе в различные моменты времени. Опыты показали, что кон-

центрационные профили 1-5 пересекаются в одной точке и являются симметричными. Наибольшие изменения концентрации во времени наблюдаются там, где существуют наибольшие ее градиенты  $dc/dx$ , т.е. вблизи начальной границы раздела. Количество вещества, продиффундировавшего через площадь  $s$  за время  $t$  определяется законом Фика:

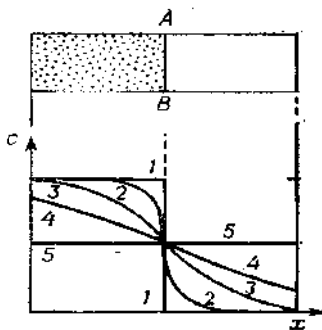
$$dm_i = -Ds \frac{dc_i}{dx} dt, \quad (3.10)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии, представляющего собой количество вещества, переносимое через  $1 \text{ см}^2$  за 1 сек при единичном  $gradc$ .

Из теории Эйнштейна (3.1-3.3):

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N}, \quad (3.11)$$

т.е.  $D$  зависит от радиуса частиц. Величина  $D$  для молекулярных растворов порядка  $10^{-7}$ , а для коллоидных  $10^{-9}$ - $10^{-11} \text{ м}^2/\text{сек}$ . Таким образом, коэффициенты диффузии для коллоидных систем на несколько порядков ниже таковых для молекулярных растворов. Учитывая, что и частичная концентрация невелика, можно понять *малую скорость* диффузии коллоидных систем.



**Рис. 3.2.** Изменение концентрационных профилей в процессе диффузии от  $t = 0$  (1) до  $t = \infty$  (5)

Из сравнения уравнений (3.3) и (3.11) можно выразить связь среднего сдвига частицы с коэффициентом диффузии:

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt. \quad (3.12)$$

Совместные измерения  $\overline{\Delta x^2}$  и  $D$  подтвердили правильность выражения (3.12). Это выражение полезно для нахождения фронта диффундирующего вещества. Время прохождения фронтом газа (растворенного вещества, коллоидных частиц) пути  $l$  (соответствующего  $\overline{\Delta x}$ ) ориентировочно определяется:

$$t = \frac{l^2}{2D}. \quad (3.13)$$

Для коллоидных частиц, имеющих  $D = 5 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/сек время прохождения  $l = 1$  см – 3 года, а для молекул – несколько часов.

Величина  $D$  может быть определена в точных и длительных экспериментах, а затем использована для вычисления по уравнению (3.11) важного параметра систем – *радиуса* частиц  $r$ .

Таким образом, для коллоидных систем характерна весьма медленная, но измеримая диффузия.

### 3.4. Седиментационно-диффузионное равновесие

Коллоидные частицы достаточно тяжелы и поэтому при рассмотрении диффузии нужно учитывать, что эти частицы подвержены влиянию поля земного притяжения. Под действием собственной тяжести частицы заметно оседают – седиментируют. При седиментации равномерное распределение частиц в объеме среды нарушается: наблюдается неравномерное распределение частиц по высоте столба. Силу тяжести  $f$ , вызывающую седиментацию, можно записать как

$$f = mg, \quad (3.14)$$

где  $m$  – масса частицы, за вычетом Архимедовой поправки;  $g$  – ускорение силы тяжести.

Очевидно, что

$$m = dv - d_0 v = v(d - d_0), \quad (3.15)$$

где  $d$  и  $d_0$  – плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды, соответственно;  $v$  – объем частицы.

Не учитывая первоначального ускорения и считая, что частица движется равномерно, для состояния равновесия можно записать

$$mg = uB, \quad (3.16)$$

где  $u = \frac{dh}{dt}$  – скорость седиментации;  $B$  – коэффициент трения =  $6\pi\eta r$ .

Для сферических частиц, радиусом  $r$ , можно записать  $\left[ m = 4/3\pi r^3(d - d_0), \beta = 6\pi\eta r \right]$  и далее:

$$u = \frac{2r^2}{9\eta}(d - d_0)g. \quad (3.17)$$

Отсюда скорость седиментации прямо пропорциональна квадрату линейного размера частицы, обратно пропорциональна вязкости среды. При условии  $d > d_0$  имеет место седиментация.

Однако, для правильного описания дисперсной системы необходимо учитывать как седиментацию, так и диффузию. Удобным методом определения, какой из процессов преобладает в данном случае – седиментация или диффузия, является сравнение седиментационного потока  $i_c$  с диффузионным  $i_D$ .

Седиментационный поток  $i_c = uc$ , где  $u$  – скорость седиментации,  $c$  – концентрация или

$$i_c = \frac{mg}{B} c. \quad (3.18)$$

Диффузионный поток определяется по закону Фика (3.10):

$$i_D = \frac{dm}{sdt} = -D \frac{dc}{dx}. \quad (3.19)$$

При  $i_c / i_D = 1$  будет преобладать седиментация, при  $i_c / i_D \ll 1$  доминирует диффузия, а при  $i_c / i_D = 1$  необходимо учитывать оба процесса.

Отношение  $i_c / i_D$  можно найти из соотношений (3.18) и (3.19):

$$\frac{i_c}{i_D} = -\frac{mg}{kT} \frac{c}{dc/dx} = -\frac{v(d-d_0)g}{kT} \frac{c}{dc/dx}. \quad (3.20)$$

Отсюда вытекает, что при  $(d-d_0) = const$  отношение  $i_c / i_D$  возрастает с увеличением размера частиц, т.е. в случае грубодисперсных частиц большую роль играет седиментация. Однако, в общем случае вначале всегда преобладает несколько седиментация, что приводит к нарушению равномерного распределения и возрастанию диффузии  $i_D$  и постепенному достижению по величине  $i_c$ . При  $i_c / i_D = 1$  наступает седиментационно-диффузионное равновесие. При таком равновесии можно вычислить распределение концентрации частиц по высоте. Закон распределения частиц по высоте, аналогичный известной барометрической формуле Лапласа для газов в атмосфере, мо-

жет быть выведен как кинетическим, так и термодинамическим путем.

В термодинамической трактовке условие равновесия (при  $T = const$ ,  $P = const$ ) в гравитационном поле выражается следующим образом:

$$\mu_1 + E_1 = \mu_2 + E_2 = \dots \mu_i + E_i = const, \quad (3.21)$$

где  $\mu_x$  – химический потенциал;  $E$  – гравитационный потенциал; индексы 1,2... означают некоторые произвольные уровни по высоте (нижний и верхний).

Величина

$$E = m \frac{(d - d_0)}{d} ghN, \\ \mu = \mu_0 + RT \ln c. \quad (3.22)$$

Учитывая, что  $\mu_1^0 = \mu_2^0$ , можно записать:

$$RT \ln c_1 + m \left( \frac{d - d_0}{d} \right) gh^1 N = RT \ln c_2 + m \left( \frac{d - d_0}{d} \right) gh^2 N, \\ \ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{mg(h_2 - h_1)N(d - d_0)}{RTd}. \quad (3.23)$$

Пользуясь уравнением (3.23), можно вычислить высоту  $h_2$ , на которой концентрация частиц уменьшилась от  $c_1$  до  $c_2$ . Необходимо учитывать, что седиментационное равновесие устанавливается медленно.

Для характеристики распределения частиц по высоте находят характеристическую высоту  $h_{1/2}$ , на которой число частиц (концентрация) уменьшается вдвое, по сравнению с исходным уровнем. Оказалось, что для коллоидных частиц наблюдается



более крутое распределение частиц по высоте, чем для газовых. Так для частиц микронного размера  $h_{1/2}$  составляет десятки микрон, тогда как для газов – 5,5 км.

Историческое значение уравнения (3.23) состоит в том, что с его помощью впервые была найдена величина «числа Авогадро». В своих опытах с частицами гуммигута с известным радиусом  $r$  Перрен путем подсчета числа частиц на двух уровнях по уравнению (3.23) вычислил величину  $N = 6,7 \cdot 10^{23}$ , что очень близко к современному значению.

Уравнение (3.17) показывает, что наблюдение за скоростью седиментации частиц в дисперсных системах позволяет определить размер частиц:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(d - d_0)g}}. \quad (3.24)$$

Когда имеем монодисперсную систему, то скорость седиментации можно легко определить визуально, следя за перемещением границы отстаивающегося слоя. В случае полидисперсной системы эта граница размыта и поэтому седиментационный анализ полидисперсной системы сводится к определению скорости накопления осадка. Наиболее распространенными седиментационными весами является прибор Фигуровского Н.А. (1936 г.).

Для высокодисперсных систем этот прибор не пригоден. Для таких систем Думанский предложил использовать ультрацентрифугу (1910 г.). Шведский ученый Сведберг широко использовал эту идею и разработал ряд конструкций ультрацентрифуг.

Для расчетов пригодно уравнение, сходное с обычным седиментационным уравнением:

$$mg = Bu.$$

При этом необходимо учитывать, что при центрифугировании частицы постепенно удаляясь от оси вращения, двигаются с

переменной, все возрастающей скоростью и величина  $u$  должна быть заменена на  $\frac{dx}{dt}$ .

Тогда

$$B \frac{dx}{dt} = v(d - d_0) \omega^2 x. \quad (3.25)$$

Разделив переменные и интегрируя от  $x_1$  до  $x_2$  и соответственно от 0 до  $t$ , получаем:

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \frac{v(d - d_0) \omega^2}{B} \int_0^t dt, \quad (3.26)$$

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{v(d - d_0) \omega^2 t}{B}. \quad (3.27)$$

Для частиц, имеющих форму шара:

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2r^2 (d - d_0) \omega^2 t}{9\eta}. \quad (3.28)$$

Отсюда

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln x_2 / x_1}{2(d - d_0) \omega^2 t}}, \quad (3.29)$$

где  $\omega$  – угловая скорость;  $x$  – расстояние частицы от оси вращения.

Если сгруппировать все постоянные величины в уравнении (3.27), то получим следующее выражение:

$$\frac{\ln x_2 / x_1}{t \omega^2} = \frac{v(d - d_0)}{B} = \frac{m}{B} = const. \quad (3.30)$$

Величину  $\frac{\ln x_2 / x_1}{t\omega^2}$  называют константой седиментации и обозначают через  $S$ . Указанная величина имеет практическую ценность. Пользуясь уравнением  $D = \frac{kT}{B}$  для диффузии и уравнением  $S = \frac{m}{B}$ , можно исключить  $B$  и найти массу  $m$ , а следовательно, частичную или молекулярную массу  $M_d$ :

$$M_d = \frac{2RTd \ln(c_1 / c_2)}{\omega^2 (d - d_0)(x_2^2 - x_1^2)} \quad (3.31)$$

Особенно этот метод пригоден для определения молекулярной массы макромолекул и частиц, по своей форме отличающихся от сферической или сильно сольватированных. Это связано с тем, что величины  $S$  и  $D$  изменяются одинаково с формой или сольватацией частиц.

В последнее время ультрацентрифугииспользуются не только для определения частичной или молекулярной массы, но и для разделения смесей ВМС в растворах на отдельные фракции, отличающиеся размером молекул.

Таким образом, молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем:

- описываются закономерностями общими для молекулярных и коллоидных растворов;
- выражены слабее, чем в молекулярных растворах из-за малой величины частичной концентрации;
- дают возможность экспериментально определить дисперсность ( $r$ ) коллоидной системы.

### Вопросы для контроля

1. Почему броуновское движение подробно рассматривается в коллоидной химии?

2. Какая величина является мерой броуновского движения, от каких факторов зависит интенсивность броуновского движения?
3. Каковы особенности явлений осмоса и диффузии в коллоидных системах в сравнении с молекулярными растворами?
4. Для каких дисперсных систем применяется седиментационный анализ в гравитационном поле и центробежном поле?
5. Что такое седиментационно-диффузионное равновесие?

## Глава IV

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### 4.1. Рассеяние света

Для коллоидных систем наиболее характерны *рассеяние света* в результате дифракции и *адсорбция света*.

Явление рассеяния света обнаружил Тиндаль (1868 г.), который заметил, что в дисперсных системах при освещении их сбоку наблюдается на темном фоне характерное переливчатое (обычно голубоватых оттенков) свечение, названное опалесценцией. С помощью этого явления дисперсные системы можно легко отличить от молекулярных растворов.

Светорассеяние наблюдается только в том случае, когда длина световой волны больше размера частицы дисперсной фазы. В противном случае будет происходить отражение света. При рассмотрении данного явления необходимо отличать рассеяние света частицами, проводящими и не проводящими электрический ток.

Теория светорассеяния была развита лордом Рэлеем для частиц, не поглощающих свет и не проводящих ток. Интересующий нас эффект является результатом взаимодействия света с веществом. Монохроматический свет представляет собой электромагнитную волну, которая характеризуется напряженностью электрического поля  $H$  и напряженностью магнитного поля  $M$ , периодически изменяющимися в любой точке как функция времени.

При прохождении световой волны через дисперсную систему переменное во времени электромагнитное поле вызывает поляризацию частиц. Поляризованные частицы представляют собой диполи с переменными электромагнитными моментами и являются источниками излучения света. Согласно принципу

Гюйгенса в однородной среде свет, излучаемый всеми диполями, распространяется только в первоначальном направлении. Если же в среде имеются неоднородности с другими показателями преломления, например, дисперсные частицы, дипольные моменты приобретают в этих узлах иную величину и испускают некомпенсированное излучение в форме рассеянного света. Таким образом, интенсивность светорассеяния  $I_p$  должна быть функцией показателей преломления дисперсной фазы  $n_1$  и дисперсионной среды  $n_2$ , длины волны  $\lambda$ , объема частицы  $v$ , а также частичной концентрации  $\nu$  и, наконец, от интенсивности падающего света  $I_0$ .

$$I_p = I_0 \frac{24\pi^3 \nu v^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \quad (4.1)$$

Уравнение (4.1) является основой для оптических методов исследования дисперсных систем. Рассмотрим зависимость  $I_p$  от различных параметров и возможности их определения.

1. Величина  $I_p$  зависит от  $(n_1 - n_0)$ , т.е. чем больше указанная разность, тем больше интенсивность рассеянного света. Поэтому растворы ВМС, для которых разность  $(n_1 - n_0)$  невелика, слабо опалесцируют.

2. Величина  $I_p$  пропорциональна размерам частиц ( $r^3$ ). Линейность сохраняется лишь в области малых размеров частиц ( $2\pi/\lambda < 0,3$ ) ( $r < (2-4) \cdot 10^{-6}$  см). При больших размерах частиц рассеяние заменяется отражением, по мере увеличения размеров частиц интенсивность рассеянного света уменьшается, поскольку снижается суммарная поверхность частиц.

3. Интенсивность рассеянного света зависит от длины волны падающего света. Обычные бесцветные коллоидные системы при освещении сбоку обнаруживают синеватую окраску вследствие рассеяния в первую очередь коротких волн (синий свет).

С этим связан голубой цвет табачного дыма, керосина, снятого молока. Голубой цвет неба связан с рассеянием света мельчайшими капельками воды, флуктуацией плотности газов атмосферы Земли и благодаря большой толщине земной атмосферы.

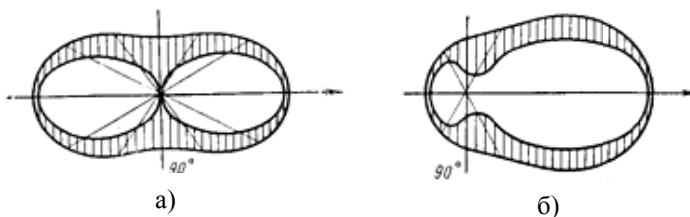
В проходящем свете золи имеют красноватый оттенок, т.к. выбывают лучи синего света. Оранжево-красный цвет неба при восходе или заходе Солнца объясняется тем, что в это время наблюдаем прошедший через атмосферу свет.

Зависимость  $I_p$  от  $\lambda$  используется при сигнализации и в радиолокации. Красный свет выбран для сигнализации потому, что он не рассеивается и виден издалека. Синий свет используется для светомаскировки.

Инфракрасные и короткие радиоволны вследствие малого рассеивания применяют в локации. Они отличаются большой проникаемостью и измеримым рассеиванием. При встрече с рассеивающим объектом, например, облаком, часть энергии возвращается к регистрирующему приемнику. По времени возвращения сигнала можно определить расстояние до объекта, а по интенсивности рассеяния – величину объекта.

Истинные растворы могут проявлять светорассеяние при освещении лучами с малой длиной волны, например, рентгеновских лучей ( $\lambda = 0,04-0,6$  нм) из-за флуктуации плотности.

Рассеянный свет распространяется во всех направлениях, однако с различной интенсивностью. При соблюдении условия  $r \ll \lambda$ , максимальная  $I_p$  наблюдается в направлении 0 и 180° к падающему лучу. Кроме того, рассеянный свет поляризован, при этом свет рассеянный под углом 0 и 180° – не поляризован, а рассеянный под углом 90° – поляризован полностью. Для изображения рассеяния света удобно пользоваться векторной диаграммой Ми – интенсивность рассеянного и поляризованного света откладывается в виде векторов-радиусов во всех направлениях от точки, изображающей частицу, затем концы векторов соединяют непрерывной линией. Заштрихованная область на рисунке 4.1 представляет поляризованную часть рассеянного света, интенсивность которой зависит от размеров частиц.



**Рис. 4.1.** Диаграмма Ми, характеризующая рассеяние и поляризацию света

### ***Рассеяние металлическими золями***

Для золь металлов зависимость  $I_p$  от  $\lambda$  не выполняется строго:  $I_p$  с уменьшением  $\lambda$  не возрастает, а проходит через тах, характерный для каждого металла. Причем тах смещается в сторону длинных (красных) волн при увеличении степени дисперсности, и в сторону коротких (синих) волн при ее уменьшении. Например, при  $r$  = молекулярным размерам золь Au – желтый, при  $r = 20$  нм золь Au – красный, а при  $r = 50$  нм золь Au – синий.

Однако при рассмотрении оптических свойств золь металлов нужно отметить их большую способность к поглощению (абсорбции) света.

## **4.2. Абсорбция света**

В 1760 г. Ламберт (ранее Бугер) установили зависимость интенсивности прошедшего света  $I_n$  от толщины среды  $l$ , через которую свет прошел:

$$I_n = I_0 e^{-kl} \quad (4.2)$$

При этом если толщина среды растет в арифметической прогрессии, то  $I_n$  уменьшается в геометрической.

Бэр установил, что  $k = \varepsilon c$ , где  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения,  $c$  – концентрация растворенного вещества в моль/л.



Объединяя оба выражения, получим закон Бугера-Ламберта-Бэра:

$$I_n = I_0 e^{-kcl} \quad (4.3)$$

После логарифмирования уравнения (4.3) получим:

$$\ln \frac{I_0}{I_n} = \varepsilon cl, \quad (4.4)$$

где левая часть уравнения представляет *оптическую плотность*  $D$  или *экстинкцию*.

Величину  $I_n / I_0$  называют *светопропусканием* или *прозрачностью* раствора.

Из (4.3) можно записать:

$$\frac{I_0 - I_n}{I_0} = 1 - e^{-\varepsilon cl} \quad (4.5)$$

Левую часть (4.5) называют *относительным поглощением* раствора. При  $c = 1$  и  $l = 1$  молярный коэффициент поглощения равен:

$$\varepsilon = \ln \frac{I_0}{I_n} \quad (4.6)$$

Молярный коэффициент поглощения  $\varepsilon$  зависит от длины волны адсорбируемого света, температуры и природы растворенного вещества и растворителя.

Закон Бугера-Ламберта-Бэра выведен для гомогенных растворов и его неоднократно попытались применять к коллоидным системам. Впоследствии было установлено, что этот закон применим к золям высокой дисперсности при малой толщине слоя и при малой концентрации золя. Однако необходимо учитывать

влияние размера частиц, т.к. влияние последних на абсорбцию света проявляется косвенно через рассеяние света. Поэтому, когда говорят об адсорбции света дисперсными системами, то имеют в виду «фиктивную» абсорбцию. Тогда уравнение (4.3) для дисперсных систем записывается в следующем виде:

$$I_n = I_0 e^{-(\varepsilon+k)cl}, \quad (4.7)$$

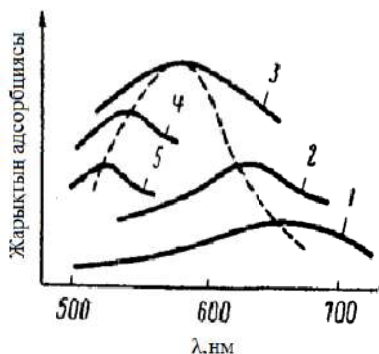
где  $k$  – коэффициент фиктивной адсорбции, обусловленный рассеянием света.

Если  $\varepsilon = 0$ , т.е. вещество (золь) не поглощает свет, то для истинного раствора –  $I_n = I_0$ , а для дисперсной системы:

$$I_n = I_0 e^{-kcl} = I_0 e^{-k^1 cl / \lambda^4}, \quad (4.8)$$

где  $k^1$  – коэффициент фиктивной адсорбции с учетом зависимости светорассеяния от размеров частиц,  $\lambda$  – длина волны падающего света.

Металлические золи и в отношении адсорбции света проявляют аномалию. Так, например, золь Au (рисунок 4.2).



**Рис. 4.2.** Зависимость адсорбции света золями золота от длины волны света и размеров частиц, от 1 к 5 увеличивается дисперсность (уменьшается радиус)

Как и светорассеяние, адсорбция света металлическими золями достигает максимума при определенной длине волны и радиуса частиц. При уменьшении радиуса светопоглощение сдвигается в сторону коротких волн. Кроме того, максимум сначала возрастает, а затем уменьшается.

Такая зависимость от  $\lambda$  и  $r$  объясняется рассеянием света, частично. В основном, играет роль экранирование света частицами золя металлов и чем меньше размер частиц, тем сильнее экранирование.

### ***Окраска коллоидных систем***

Многие золи, особенно металлов, интенсивно окрашены. Окраска связана с избирательным поглощением или рассеянием света золями. На окраску зольей влияет природа дисперсной фазы и дисперсионной среды, размер частиц, их форма, строение. Окраска коллоидных систем зависит и от условий наблюдения: в проходящем свете коллоидные системы, в основном (белые золи), окрашены в красно-оранжевый цвет, т.к. красный и желтый свет рассеиваются незначительно, при наблюдении зольей сбоку (в отраженном свете) они приобретают голубоватое окрашивание в результате преимущественного рассеяния синего света.

Однако известны золи с неметаллическими частицами, окраска которых связана с избирательным поглощением световых лучей их частицами. Так, золь берлинской лазури интенсивно окрашена в синий цвет, золь сульфида сурьмы – в красный, золь сульфида мышьяка – в желтый цвет и т.д.

Влияние размера частиц золя можно проследить на окраске золя золота. Высокодисперсные золи Au ( $r = 20$  нм) окрашены в красный цвет в результате интенсивного поглощения зеленой части спектра. При увеличении радиуса частиц до 50 нм золь Au окрашен в синий цвет за счет рассеяния синей части спектра. По данным Сведберга, золи золота с очень малыми размерами частиц порядка 3 нм окрашены в желтый цвет аналогично ионам  $\text{Au}^{3+}$  в растворе  $\text{AuCl}_3$ . Цвет органозолой щелочных металлов близок к окраске паров металлов. Приведенные примеры позволяют проследить непрерывный переход от коллоидных растворов к молекулярным или ионным.

Обычно интенсивность окраски золей значительно превышает интенсивность окраски молекулярных растворов. Желтая окраска золя  $\text{As}_2\text{S}_3$  наблюдается при содержании 1 части  $\text{As}_2\text{S}_3$  в  $8 \cdot 10^5$  части воды. Красный цвет золя золота замечен при содержании 1 части Au в  $1 \cdot 10^8$  частях воды. В обоих примерах толщина слоя раствора составляет 1 см. При одной и той же весовой концентрации золя Au и фуксина интенсивность окрашивания золя Au в 400 раз больше интенсивности раствора фуксина.

Окраска драгоценных камней и самоцветов также объясняется присутствием в них частиц металлов или их оксидов коллоидной степени дисперсности. Так, рубин представляет собой коллоидный раствор Cr или Au в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Искусственные рубины представляют коллоидный раствор Au в стекле (содержание Au 0,0001%). Этот способ разработан М.В. Ломоносовым. Многие полудрагоценные камни представляют собой дисперсию металлов в решетке  $\text{SiO}_2$ : в аметисте присутствует Fe, в сапфире – Cu и его оксиды, в изумрудах – Cr, в опале – мельчайшие капли воды и т.д. Интенсивность и оттенки цвета зависят от размеров включений и числа металлов и их оксидов, присутствующих одновременно в  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 4.3. Оптические методы исследования

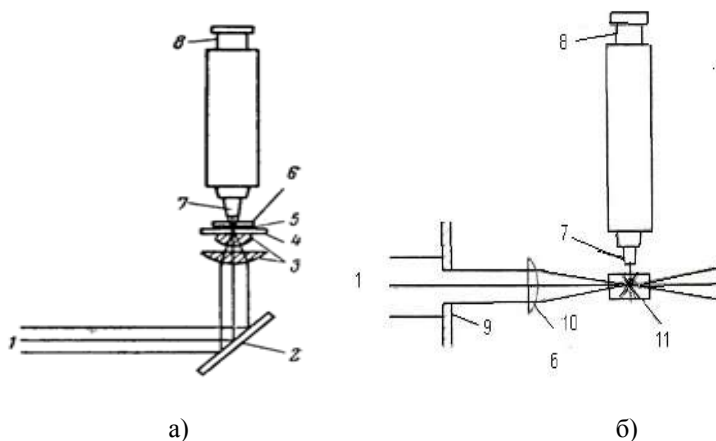
##### *Ультрамикроскопия*

Высокодисперсные коллоидные частицы невидимы в обычный микроскоп. Разрешающая способность оптического микроскопа не меньше 0,2 мкм.

Зидентопф и Зигмонди (1903 г.) сконструировали *ультрамикроскоп*, основанный на наблюдении светорассеяния в обычном световом микроскопе. Ультрамикроскоп позволяет констатировать присутствие коллоидных частиц, подсчитывать и наблюдать их движение. Принцип, на котором основан ультрамикроскоп, заключается в том, что на коллоидную систему сбоку направляют свет, рассеиваемый отдельными частицами.

Различие в устройстве так называемого щелевого ультрамикроскопа от обычного микроскопа легко можно уяснить из рисунка 4.3. В обычном микроскопе наблюдение ведется в про-

ходящем свете, и частицы при этом кажутся темными, т.к. поглощают свет, а само поле представляется светлым. При наблюдении в ультрамикроскоп, наоборот, поле зрения темное, т.к. лучи от источника света не попадают в глаз наблюдателя, а коллоидные частицы воспринимаются визуально в виде светящихся точек, находящихся в броуновском движении.



**Рис. 4.3.** Схема хода лучей в обычном (а) и щелевом (б) ультрамикроскопе

Для получения более точных результатов необходимо работать с достаточно разбавленными золями, в которых коэффициенты преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды должны сильно различаться. При очень малых размерах частиц, приближающихся к молекулярным, интенсивность рассеянного света будет незначительной и частицы будут плохо видимы.

Подсчитав среднее число частиц  $n$  в выделенном объеме  $V$ , легко найти численную концентрацию  $\nu$ :

$$\nu = n / V. \quad (4.9)$$

При известной плотности дисперсной фазы  $\rho$  и весовой концентрации золя  $c$ , соблюдается равенство:

$$\nu \rho \nu = c, \quad (4.10)$$

где  $\nu$  – средний объем частицы.

Отсюда

$$\nu = c / \rho \nu. \quad (4.11)$$

Для шарообразной частицы радиус можно вычислить по  $r = \sqrt[3]{3\nu/4\pi}$ , для кубической формы длину ребра  $l$  находят по  $l = \sqrt[3]{\nu}$ .

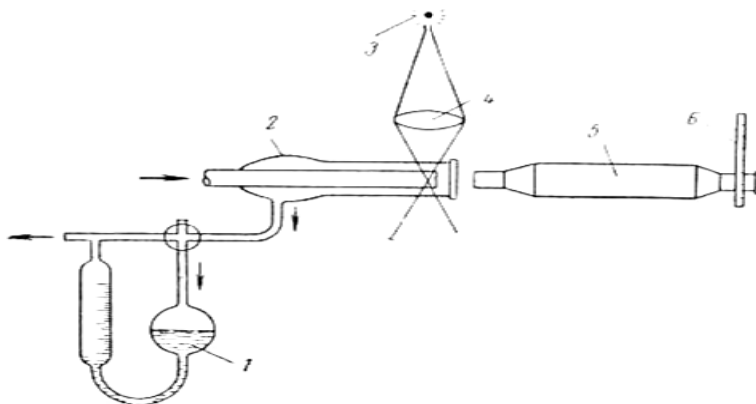
В ультрамикроскопе можно не только определить средний размер частиц, но получить и некоторое представление о форме частиц. Если частицы, видимые в темном поле, мерцают, то это признак их анизодиаметричности. Причина мерцания заключается в том, что несферические частицы, находящиеся в броуновском движении, поворачиваются к световому лучу различными, неравными по площади плоскостями (осями), и вследствие этого интенсивность рассеянного света будет различной.

С помощью ультрамикроскопа определяют средний размер частиц и такое определение очень утомительно. Для получения достаточно достоверных данных необходимо брать среднее из множества отдельных определений.

В.В. Дерягин и Г.Я. Власенко сконструировали специальный поточный ультрамикроскоп, с помощью которого весьма быстро можно определить число частиц в единице объема золя. Схематическое устройство поточного микроскопа показано на рисунке 4.4. Изучаемый золь наблюдают в потоке, направленном вдоль канала кюветы 2, параллельного оси тубуса микроскопа 5. Каждая частица, пересекая зону, освещенную источником света 3, дает отблеск; общее число таких отблесков может быть легко подсчитано наблюдателем. Разделив число подсчитанных вспышек на измеряемый счетчиком 1 объемную скорость, легко найти численную концентрацию, а затем объем и радиус частиц.

Использование поточного ультрамикроскопа позволяет сократить время анализа в десятки раз и наблюдать частицы с

размером до 3 нм. Разрешающая способность ультрамикроскопа позволяет охватить всю коллоидную область дисперсности.



**Рис. 4.4.** Схематическое устройство поточного микроскопа

### ***Электронная микроскопия***

В электронном микроскопе вместо световых лучей используется пучок быстрых электронов. Длина волны потока электронов составляет всего  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  см. Пучок электронов проходит через объект и фокусируется электромагнитным полем. Увеличенное изображение проецируется на светящийся экран и может быть сфотографировано. Для уменьшения рассеяния электронов внутри электронного микроскопа поддерживают высокий вакуум. Для исследования используют объекты очень малой толщины, нанесенные на тончайшую нитроцеллюлозную, кварцевую, углеродную или другие пленки, прозрачные для пучка электронов. Разрешающая способность электронного микроскопа позволяет наблюдать отдельные молекулы.

Применение электронного микроскопа для исследования коллоидных систем ограничено тем, что для наблюдения в проходящем пучке света объекты должны быть в твердом состоянии и в исключительно тонком слое. Нанесение капли коллоидного раствора на пленку и последующее выпаривание может изменить свойства системы, и тогда наблюдаемые параметры будут сильно отличаться от параметров исследуемой системы.

Однако электронный микроскоп получает все более широкое применение в науке и технике, т.к. с его помощью можно видеть мельчайшие частицы со всеми особенностями их формы и строения.

### **Вопросы для контроля**

1. Чем обусловлено рассеяние света в дисперсных системах?
2. Какие параметры дисперсной системы влияют на интенсивность рассеянного света?
3. Для каких дисперсных систем применимо уравнение Релея?
4. Чем отличается ультрамикроскоп от обычного оптического микроскопа? Какие характеристики дисперсных систем можно определить с помощью ультрамикроскопа?
5. В чем преимущества и недостатки электронной микроскопии при исследовании дисперсных систем?



## Глава V

# МОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

### 5.1. Поверхностная энергия (поверхностное натяжение)

В предыдущих главах были даны определения дисперсным системам, их свойствам, связанным с размером частиц и их движением. Однако, само определение предмета коллоидной химии подчеркивает, что наиболее яркие, характерные свойства коллоидного состояния определяется *поверхностными слоями*, в которых сосредоточена основная доля массы и энергии вещества. Изучение поверхностных слоев – их свойств, структуры, состава – составляет предмет учения о поверхностных слоях и энергии и является самым важным разделом коллоидной химии. Основная задача – изучение физики и химии поверхностных слоев на фазовых границах (жидкость-газ, жидкость-жидкость, твердое тело-газ (жидкость)). Деление в соответствии с различными границами раздела фаз довольно условно. Основные закономерности являются общими для любой границы раздела.

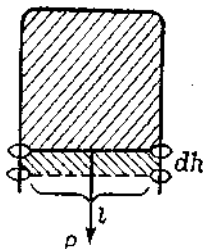
Системы жидкость-газ являются более простыми, т.к. силовым полем в газовой фазе можно пренебречь. Явления, протекающие на границе жидкость-газ, рассматривают с термодинамических позиций и связывают их с изменением поверхностного натяжения ( $\sigma$ ).

Поверхностное натяжение является следствием существования внутреннего давления – т.е. силы, втягивающей молекулы внутрь жидкости и направленной перпендикулярно поверхности. Внутреннее давление тем выше, чем больше полярность вещества:  $\text{H}_2\text{O}$  – 14800 атм.,  $\text{C}_6\text{H}_6$  – 3800 атм. Из-за большого внутреннего давления жидкости малосжимаемы.

Внутреннее давление втягивает молекулы, находящиеся на поверхности жидкости, внутрь и, тем самым, стремится уменьшить поверхность. Сила, действующая на единицу длины границы раздела и обуславливающая сокращение поверхности жидкости, называется *силой поверхностного натяжения* или просто *поверхностным натяжением* ( $\sigma$ ). Единица измерения – Н/м.

Однако понятие поверхностного натяжения можно трактовать и следующим образом: для увеличения поверхности жидкости необходимо затратить работу, связанную с преодолением сил, обуславливающих внутреннее давление. Работа, затраченная для создания единицы поверхности, равна удельной свободной энергии поверхности, размерность которой мДж/м<sup>2</sup>. Удельная свободная поверхностная энергия численно равна поверхностному натяжению.

Единство силового и энергетического подходов можно показать на простой модели. Погрузим рамку (рисунок 5.1) в раствор мыла и после извлечения ее из раствора на ней образуется двухсторонняя пленка, стягивающая подвижную часть рамки, длиной  $l$ . Уравновесив эту стягивающую силу  $f$ , грузом  $P$ , превосходящим эту силу на бесконечно малую величину, растянем пленку изотермически и обратимо на величину  $dh$ . Затраченная работа –  $dA = Pdh$ . Увеличение свободной энергии равно  $dF = \sigma ds = \sigma 2ldh$ .



**Рис. 5.1.** Растяжение пленки (рамка Дюпре)

Сравнивая эти выражения, получаем, что *свободная поверхностная энергия единицы поверхности равна силе, приходящейся на единицу длины*:

$$\sigma = \frac{P}{2l}. \quad (5.1)$$

Размерности энергетической и силовой характеристики поверхностного натяжения должны совпадать. И действительно: Дж/м<sup>2</sup> = Н/м.

Под влиянием поверхностного натяжения жидкость при отсутствии внешних сил всегда стремится принять форму шара, т.к. поверхность шара – это наименьшая поверхность, ограничивающая объем и, следовательно, поверхностная энергия системы будет минимальной.

Следует отметить, что никаких «особых сил», отличных от молекулярных в поверхностном слое нет. Существование избытка (сгущения) свободной энергии на границе раздела фаз показано выше. Можно также привести пример дробления твердых тел, при котором работа разрыва связей при дроблении, сопровождающаяся увеличением поверхности раздела, приводит к увеличению свободной энергии.

Межфазные поверхности могут существовать только при наличии жидкой или твердой фазы. Именно они определяют форму и строение поверхностного слоя – переходной области из одной фазы в другую. Следует отметить большую подвижность молекул жидкости и практическую неподвижность молекул и атомов твердого тела. Среднее время жизни молекул Н<sub>2</sub>О на поверхности составляет 10<sup>-7</sup> с, для W<sub>0</sub> ≈ 10<sup>32</sup> с. Поверхность жидкости гладкая и сплошная, или эквипотенциальная, т.е. все точки поверхности энергетически эквивалентны.

Так как поверхностное натяжение обусловлено внутренним давлением, то  $\sigma$  будет тем больше, чем сильнее межмолекулярное взаимодействие. Так с увеличением температуры наблюдается уменьшение  $\sigma$ , связанное с уменьшением межмолекулярного взаимодействия. Из экспериментальных данных известно, что с увеличением температуры  $\sigma$  понижается по прямолинейному закону. Линейность сохраняется до T<sub>кр</sub> (практически близкая к температуре кипения). При T<sub>кр</sub> различие в сосуществующих фазах исчезает и поверхностное натяжение становится равным нулю.

Поверхностное натяжение также характеризует полярность (молекулы) жидкости. Полярность отражает интенсивность межмолекулярных сил сцепления, которые определяются такими параметрами жидкости, как дипольный момент  $\mu$ , поляризуемость  $\alpha$  и диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$ . Обычно полярность растет с увеличением этих параметров, однако простой связи между ними и  $\sigma$  нет (таблица).

**Граница раздела ж/воздух, 20°C**

Вещество	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\varepsilon$	$\mu$
Этиловый спирт	22,8	25,8	1,7
Ацетон	23,7	21,4	2,95
Бензол	28,9	2,2	0
Вода	72,75	81,0	1,84
Ртуть	471,6	$\infty$	-

Ртуть не является электрически полярной жидкостью, однако интенсивность межмолекулярного взаимодействия для молекул Hg велика.

Поверхностное натяжение на границе жидкость с воздухом и с собственным паром совпадают. Это подтверждает незначительность силового поля газовой фазы.

Для границы двух несмешивающихся жидкостей силовое поле второй фазы необходимо учитывать. Поверхностное натяжение жидкости на границе с другой жидкостью будет меньше ее  $\sigma$  на границе с воздухом. Для ограниченно растворимых друг в друге жидкостей Антонов в 1907 году показал:  $\sigma$  на границе ж<sub>1</sub>/ж<sub>2</sub> равно разности между  $\sigma$  взаимно насыщенных жидкостей на границе их с воздухом (правило Антонова). Межфазное натяжение на границе ж<sub>1</sub>/ж<sub>2</sub> будет тем меньше, чем меньше разность полярностей этих жидкостей.

$$\sigma_{1,2} = \sigma_{ж_1/г} - \sigma_{ж_2/г} \quad (5.2)$$

Твердое тело на границе с жидкостью или газом также обладает избыточной свободной поверхностной энергией

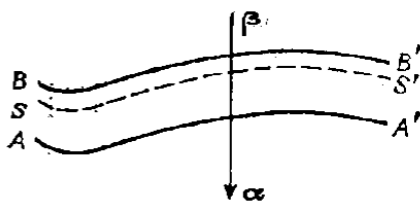
( $\sigma_{m\epsilon}, \sigma_{m\kappa}$ ). Последние намного выше значений  $\sigma_{ж\epsilon}, \sigma_{ж\epsilon,ж\epsilon}$ . Например,  $\text{CaF}_2$  – 2500,  $\text{BaSO}_4$  – 1250,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 270,  $\text{PbI}_2$  – 130 мДж/м<sup>2</sup>.

В настоящее время не существует прямых методов измерения  $\sigma_{m\epsilon}$ . Известны косвенные методы – метод растворимости, связывающий растворимость с размером частиц и поверхностным натяжением (закон Томсона – Кельвина). Следует учитывать, что в случае твердых тел различным граням кристалла соответствуют определенные значения  $\sigma$ , т.к. в зависимости от плотности заполнения граней кристалла атомами или ионами, интенсивность действия молекулярных сил различна.

## 5.2. Основы термодинамики поверхностного слоя

Специфические свойства коллоидного состояния определяются поверхностными слоями, где сосредоточен избыток (сгущение) свободной энергии.

Существуют два способа трактовки поверхностной энергии и других термодинамических величин: метод избыточных величин Гиббса и метод «слоя конечной толщины» (голландские физики), в котором пользуются не избыточными, а полными значениями параметров поверхностного слоя.



**Рис. 5.2.** Схема поверхностного слоя между двумя объемными фазами  
ss' – геометрическая поверхность раздела

Рассмотрим метод избыточных величин Гиббса. По Гиббсу, поверхностный слой (по формулировке Гиббса *поверхность разрыва*) – неоднородный тонкий слой, разделяющий объемные фазы и обладающий конечной толщиной и объемом. Поверх-

ностный слой по форме повторяет геометрическую поверхность раздела между фазами.

В случае двух соприкасающихся фаз  $\alpha$  и  $\beta$  поверхностный слой может быть представлен схемой (рисунок 5.2).

В каждой фазе ее объемные свойства могут распространяться до границ  $AA'$  и  $BB'$ . Между этими границами в поверхностном слое свойства изменяются непрерывно, вместе с тем скачком (по сравнению с объемными свойствами).

Положение границ  $AA'$  и  $BB'$  трудно определить точно, т.к. для этого нужно знать толщину поверхностного слоя  $\delta$ . Величину  $\delta$  рассматривают как такое расстояние от границы раздела, на котором свойства в поверхностном слое и объемной фазе сближаются.

Рассмотрим какое-либо свойство, определяемое экстенсивным параметром, например концентрацией ( $c$ ). Как она изменяется в поверхностном слое – одна из основных задач физической химии.

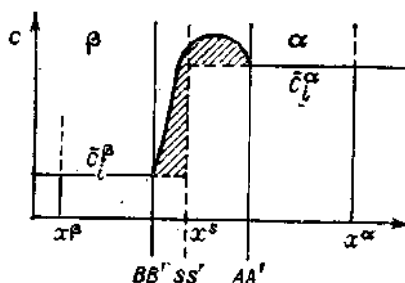
В идеализированной системе концентрация в каждой из фаз до границы  $ss'$  будет как и в объемных фазах. Что же будет в реальной системе? В реальной дисперсной системе в поверхностных слоях сосредоточены избытки, в том числе и концентрация, свойств. Разности между соответствующими экстенсивными величинами в идеальной и реальной системах представляют *поверхностные избытки*. С помощью таких избытков Гиббс выражает все экстенсивные параметры. Выразим состав поверхностного слоя избыточным числом молей компонентов  $n_i^s$  (индекс  $s$  обозначает поверхностный слой).

Для нахождения  $n_i^s$  рассмотрим изменение концентрации  $i$ -го компонента вдоль оси  $x$  из фазы  $\beta$  в фазу  $\alpha$  (рисунок 5.3). В глубине фаз значения концентрации  $c_i^\beta$  и  $c_i^\alpha$ , при этом ограничим объемы фаз значениями  $x^\beta$  и  $x^\alpha$ .

В идеализированной системе функция  $c_i(x)$  представлена двумя пунктирными прямыми, доходящими до  $ss'$ . В реальной системе  $c_i(x)$  выражается кривой от  $c_i^\beta$  до  $c_i^\alpha$ . Тогда состав поверхностного слоя выразится следующим образом:

$$n_i^s = s \int_{x^\beta}^{x^\alpha} c_i dx - s [c_i^\beta (x^s - x^\beta) + c_i^\alpha (x^\alpha - x^s)], \quad (5.3)$$

где  $s$  – площадь поверхностного слоя.



**Рис. 5.3.** Изменение концентрации в поверхностном слое для реальной и идеализированной системы (в соответствии с рисунком 5.2 фаза  $\alpha$  – жидкость,  $\beta$  – газ)

Первый член правой части уравнения (5.3) представляет реальную систему, а второй член – идеализированную, где существуют только объемные фазы.

Для описания состава поверхностного слоя целесообразно ввести удельную величину

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{s}, \quad (5.4)$$

которая представляет избыточную концентрацию  $i$ -компонента в поверхностном слое (в моль/см<sup>2</sup>(м<sup>3</sup>)). Она равна заштрихованной площади (рисунок 5.3). Практически  $\Gamma_i$  – это *абсолютная адсорбция*  $i$ -го компонента.

В виде избытков можно выразить любую термодинамическую функцию поверхностного слоя. Так, для внутренней энергии  $U$  можно записать:  $U = U^\alpha + U^\beta + U^s$ , где  $U^\alpha, U^\beta$  – внутренние энергии объемных фаз,  $U^s$  – поверхностный избыток.

Если принять, что система состоит из  $\alpha$  объемных фаз и  $s$  поверхностных слоев, то в общем виде можно записать:

$$U = \sum_{\alpha} U^{\alpha} + \sum_s U^s. \quad (5.5)$$

Поверхностный слой как и объемные фазы зависит от температуры и состава. При выборе в качестве переменных энтропию  $S$  и состав  $n_i$  для объемных фаз и поверхностных слоев можно записать:

$$dU^{\alpha} = T^{\alpha} dS^{\alpha} - P^{\alpha} dV^{\alpha} + \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}, \quad (5.6)$$

$$dU^s = T^s dS^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i^s dn_i^s. \quad (5.7)$$

Вторые члены в правой части этих уравнений представляют собой работу, совершаемую над системой. В объемных фазах она приводит к уменьшению  $V$  (объема системы), а в поверхностном слое – к увеличению площади. Отсюда различие в знаках для членов, выражающих работу.

Общее выражение для любой гетерогенной системы, особенно высокодисперсной, будет складываться из уравнений (5.5), (5.6) и (5.7):

$$dU = T^{\alpha} dS^{\alpha} - P^{\alpha} dV^{\alpha} + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} n_i^{\alpha} + T^s dS^s + \sigma ds + \sum_s \sum_i \mu_i^s dn_i^s. \quad (5.8)$$

Аналогичные уравнения можно записать для изменения свободной энергии ( $F$ ), энтальпии ( $H$ ), свободной энергии Гиббса ( $G$ ) и т.д.

Таким образом, учет всех изменений в поверхностном слое приводит к увеличению числа термодинамических функций вдвое.

В методе «слоя конечной толщины» пользуются не избыточными, а полными значениями энтропии, энтальпии, массы и



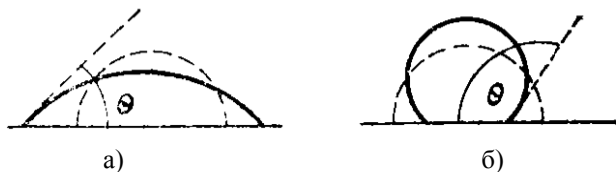
т.д. в объеме  $V^s$  поверхностного слоя. При этом за толщину поверхностного слоя берут расстояние от границы раздела до точки в объемной фазе, где значение в поверхностном слое выбранного свойства сближается с таковой в объемной фазе. Однако для различных свойств это расстояние сильно отличается. Поэтому учитывали «эффективную толщину», при которой все величины в поверхностном слое отличаются от значений в объемной фазе. Метод «слоя конечной толщины» привлекателен тем, что все величины, в том числе и толщина поверхностного слоя, имеют ясный физический смысл.

### 5.3. Явление смачивания

Выше были рассмотрены в основном двухфазные системы с одной границей раздела. Большой практический интерес представляют системы, состоящие из трех фаз, – например, капля жидкости на твердой поверхности. В таких системах фазы разделены и в то же время связаны тремя поверхностными слоями с соответствующими значениями  $\sigma$ . Соотношение последних определяет условие сосуществования трех объемных фаз и поведение жидкости на поверхности твердого тела – растекание или образование капли.

При нанесении капли жидкости на твердую поверхность ее поведение зависит от соотношения поверхностных натяжений  $-\sigma_{mг}, \sigma_{тж}$ . Если  $\sigma_{mг} > \sigma_{тж}$ , то замена поверхности с большей свободной энергией на поверхность с меньшей свободной энергией приведет к растеканию жидкости и, соответственно, к уменьшению запаса свободной энергии системы. Одновременно будет происходить увеличение свободной энергии на границе жг, то остановка процесса возможна при значениях  $\sigma_{mг} - \sigma_{тж}$  соизмеримых с  $\sigma_{жг}$  (рисунок 5.4а), либо неограниченное растекание при  $\sigma_{mг} - \sigma_{тж} > \sigma_{жг}$ , т.е. смачивание.

При  $\sigma_{mг} < \sigma_{тж}$  происходит стягивание капли, т.е. уменьшение свободной энергии системы будет происходить при уменьшении площади контакта жидкости с твердым телом (рисунок 5.4 б).



**Рис. 5.4.** Растекание капли на твердой поверхности:  
а – смачивание; б – несмачивание

Мерой смачивания является угол смачивания  $\theta$  – угол между твердой поверхностью и касательной в точке соприкосновения трех фаз.  $\theta$  – отсчитывается в сторону жидкой фазы:  $\theta < 90^\circ$  – смачивание,  $\theta > 90^\circ$  – несмачивание.

В состоянии равновесия  $\Delta F \rightarrow 0$  и тогда:

$$\sigma_{mz} = \sigma_{mj} + \sigma_{jz} \cos \theta.$$

Отсюда

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{mz} - \sigma_{mj}}{\sigma_{jz}}. \quad (5.9)$$

Уравнение (5.9) является математическим выражением закона Юнга. Анализ этого уравнения показывает:

$$\begin{aligned} \sigma_{mz} > \sigma_{mj} \cos \theta > 0 \quad \theta < 90^\circ \quad (\text{смачивание}) \\ \sigma_{mz} < \sigma_{mj} \cos \theta < 0 \quad \theta > 90^\circ \quad (\text{несмачивание}) \\ \sigma_{mz} = \sigma_{mj} \cos \theta = 0 \quad \theta = 90^\circ \end{aligned} \quad (5.10)$$

Углы смачивания водой некоторых твердых поверхностей показывают различные случаи смачивания:

кварц	графит	тальк	сера	парафин
$\theta^0$	55-60 <sup>0</sup>	69 <sup>0</sup>	78 <sup>0</sup>	106 <sup>0</sup>

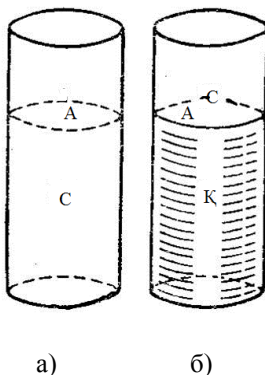
Так как значения  $\sigma_{mg}$  и  $\sigma_{mg}$  очень трудно определить, то целесообразно рассматривать молекулярные силы и их работу, которые определяют величину  $\sigma$ .

Силы, действующие между молекулами внутри фазы, называют силами *когезии* (слипания) и силы, действующие между молекулами различной фазы, – силы *адгезии* (прилипания).

Работа когезии  $W_c$  – работа, необходимая для разрыва однородной объемной фазы, отнесенная к единице площади разрыва (рисунок 5.5 а). Работа разрыва (в плоскости АВ) равна:

$$W_c = 2\sigma_{жж} . \quad (5.11)$$

Работа адгезии – работа разрыва межфазного поверхностного слоя; затрачивается на образование двух новых поверхностей и выигрывается за счет исчезновения свободной энергии исходной межфазной энергии (рисунок 5.5 б).



**Рис. 5.5.** Схемы, демонстрирующие понятия когезии (а) и адгезии (б)

$$W_a = \sigma_{mg} + \sigma_{жж} - \sigma_{mj} \quad (5.12)$$

Сравнивая с уравнением Юнга, для работы адгезии можно получить следующее выражение (уравнение Дюпре):

$$W_a = \sigma_{\text{жг}} (1 + \cos \theta) \quad (5.13)$$

Из последнего уравнения вытекает, что чем больше адгезия, тем больше  $\cos \theta$ , т.е. тем сильнее смачивание (взаимодействие между твердым телом и жидкостью). Отсюда вытекает, что силы адгезии стремятся растянуть каплю, а силы когезии, наоборот, стянуть каплю до полусферы.

Сопоставляя выражения для работы когезии и адгезии, можно выразить условие смачивания в терминах работы:

$$W_a > 0,5W_c \quad (5.14)$$

При  $W_a = W_c$  (и тем более при  $W_a > W_c$ ) растекание становится неограниченным. Разность  $W_a - W_c$  называют *коэффициентом растекания*.

Пользуясь понятиями работы адгезии и когезии, на основании качественной оценки природы фаз можно предсказать величину угла смачивания. Так, вода хорошо смачивает поверхности стекла, алюмосиликатов, кварца, ионных кристаллов и т.д. На указанных поверхностях есть ионы или они образуются в процессе гидратации. И тогда ион-дипольное взаимодействие ( $W_a$ ) больше диполь-дипольного ( $W_c$ ) взаимодействия (молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ). Вода не смачивает неполярные поверхности (тефлон, парафин), т.к. для воды  $W_c$  будет значительным. Поверхности, хорошо смачиваемые водой, называют *гидрофильными*, несмачиваемые – *гидрофобными*.

Органические жидкости (гексан, спирты, бензол, толуол и другие) имеют маленькую величину поверхностного натяжения (порядка 20-28 мДж/м<sup>2</sup>) и соответственно  $W_c$ . Они смачивают любую твердую поверхность.

Поверхностное натяжение ртути составляет 470 мДж/м<sup>2</sup>, и она не смачивает твердые поверхности (кроме металлов).

Поскольку смачивание сопровождается уменьшением поверхностной энергии, в процессе смачивания выделяется тепло

( $\approx 10^{-3}$ - $10^{-5}$  кал. на  $1 \text{ см}^2$ ). Теплота смачивания также характеризует способность жидкости смачивать поверхность твердого тела. Ею можно воспользоваться, если нельзя определить  $\theta$ , например, в случае порошков. В этом случае определяют отношение теплот смачивания твердой поверхности водой и неполярной жидкостью  $\beta = q_{H_2O} / q_{орг}$  и при  $\beta > 1$  поверхность гидрофильная, а при  $\beta < 1$  – гидрофобная.

Явление смачивания наблюдается и в случае, когда вместо воздуха взята вторая жидкость, не смешивающаяся с первой – это случай *избирательного смачивания*, например, вода – неполярный углеводород. В данном случае угол смачивания измеряется в сторону воды и при условии  $\theta < 90^\circ$  ( $\cos \theta > 0$ ) поверхность гидрофильная, а при  $\theta > 90^\circ$  ( $\cos \theta < 0$ ) – гидрофобная.

С возрастанием твердости минералов увеличивается их избирательная смачиваемость водой. Минералы высокой твердости – кварц, корунд, алмаз – обладают очень высокой гидрофильностью.

На угол смачивания жидкостью твердой поверхности оказывает состояние поверхности. Заметное изменение смачивания происходит в присутствии следов загрязнения на поверхности. Также на поверхности металлов образуется тончайшая, трудно обнаруживаемая окисная пленка, сильно искажающая величину угла смачивания.

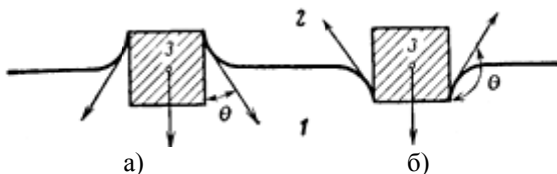
Твердые поверхности часто адсорбируют воздух, что замедляет процесс растекания жидкости по поверхности. Для установления равновесного угла необходимо вытеснение воздуха, что требует определенного времени. Замедленное установление равновесного угла смачивания называют *гистерезисом смачивания*.

На смачивание твердой поверхности жидкостью влияет шероховатость поверхности. В случае гидрофильной поверхности шероховатость способствует втягиванию жидкости (в частности, воды) и улучшению смачиваемости. В случае гидрофобных поверхностей вода плохо проникает в углубления и смачиваемость ухудшается. Для определения наиболее истинного угла

смачивания поверхность должна быть чистой и возможно более гладкой.

Процесс смачивания определяет многие технологические процессы: крашение, пропитка, отбеливание тканей; эффективное применение фунгицидных препаратов; спайка, сварка металлов; бурение различных скважин в горных породах и т.д. Наиболее масштабный технологический процесс, основанный на избирательном смачивании, – это *флотация*.

**Флотация** – это процесс обогащения минерального сырья, т.е. отделение измельченной руды от пустой породы. Флотация основана на различии в смачиваемости водой ценных минералов и пустой породы. Обычно ценные компоненты руды представляют сульфиды металлов, которые плохо смачиваются водой, а пустая порода (кварц, алюмосиликаты) хорошо смачивается водой. Гидрофильные частицы пустой породы под действием поверхностного натяжения на границе вода-воздух (или вода-масло) втягиваются в воду и оседают на дно. Гидрофобные частицы под действием поверхностного натяжения остаются на границе раздела фаз вода-воздух (или вода-масло) (рисунок 5.6).



**Рис. 5.6.** Разделение гидрофильных (а) и гидрофобных (б) частиц при флотации:  
1 – водная фаза; 2 – воздух или масло; 3 – твердое тело

В промышленности большее распространение получила *пенная флотация*. При этой технологии сначала готовят *пульпу* – густую суспензию измельченной руды в воде. Затем через пульпу снизу пропускают пузырьки воздуха для получения пены. Частицы, плохо смачиваемые водой, прилипают к пузырькам пены, всплывают и собираются в специальном отстойнике. Весовое соотношение руды к воде в пульпе составляет от 1:4 до 1:2.

В процессе *масляной* флотации вместо пены используют эмульсию и частицы руды всплывают вместе с капельками масла. При *пленочной* флотации измельченные частицы руды высыпаются на поверхность постоянно движущегося слоя воды. Гидрофильные частицы смачиваются на поверхности воды и тонут. Частицы, плохо смачиваемые водой, остаются на границе раздела вода-воздух и далее снимаются с поверхности движущейся воды.

Таким образом, все виды флотации основаны на одном принципе – различием смачиваемости водой частиц ценных минералов и пустой породы. Основная задача создать условия для закрепления частиц минерала на границе раздела вода-воздух (вода-масло). *Флотирующая сила* ( $f$ ), удерживающая частицу минерала, определяется соотношением:

$$f = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} - \sigma_{тг} = \sigma_{жг} (1 - \cos \theta) > 0. \quad (5.15)$$

Необходимо учитывать, что на дисперсную частицу, кроме сил поверхностного натяжения, действует сила тяжести. Оптимальный размер частиц руды при флотации составляет  $(0,15-0,01) \cdot 10^{-3}$  м. При флотации каменного угля и самородной серы частицы могут быть и более крупными  $(0,5-1) \cdot 10^{-3}$  м. Флотирующая сила должна превышать силу тяжести, т.е. вес частицы  $mg$ . Это условие выполняется при уменьшении размера частиц. При известных величинах  $\sigma_{жг}$  и  $(1 - \cos \theta)$ , пользуясь соотношением (5.15), можно рассчитать необходимую степень извлечения.

Разность в смачиваемости водой частиц ценного минерала и пустой породы обычно не очень большая. Поэтому для повышения эффективности флотации применяют *коллекторы*, или *собиратели*. Это органические вещества с дифильной молекулой (ПАВ-ы), способные адсорбироваться на поверхности частиц ценного минерала полярной частью молекулы, а углеводородным радикалом в водную фазу. В результате адсорбции ПАВ гидрофобность частиц ценного минерала возрастает и отделение от пустой породы проходит более интенсивно. При флотации

свинцовых и медных руд используют ксантогенаты с общей формулой  $\text{RO-C(-SMe)} = \text{S}$ , где R – углеводородный радикал, Me – щелочной металл (чаще всего калий). На практике установлено, что флотация оптимальна при малых концентрациях коллектора. При больших концентрациях увеличивается гидрофобность частиц минерала, но при этом происходит стабилизация трехфазной границы твердое-жидкость-воздух и разделение затрудняется.

Для регулирования *пенообразования* используют *пенообразователи* (чаще всего, алифатические спирты), которые не влияют на смачиваемость частиц, а адсорбируются на границе пузырьков воздуха-вода. Наряду с коллекторами и пенообразователями используют *депрессоры* и *активаторы* – реагенты, варьирующие действие коллектора. Все реагенты, применяемые в процессе флотации, называют *флотореагентами*.

Процесс флотации в настоящее время нашел исключительно широкое применение для обогащения сульфидных и несульфидных минералов (например, отделение барита и кальцита от оксидов). Все более широкое применение находят *молекулярная* и *ионная* флотация.

## 5.4. Капиллярные явления

При смачивании возникает искривленная поверхность, изменяющая свойства поверхностного слоя. Существование избытка свободной энергии у искривленной поверхности приводит к так называемым капиллярным явлениям – очень своеобразным и важным. Капиллярные явления наблюдаются в узких капиллярах (капиллярные сосуды, пористые тела – грунты, почвы), когда расстояние между стенками капилляра соизмеримо с радиусом кривизны поверхности. Появлением кривизны поверхности тела радиусом  $r$  возникает дополнительное внутреннее давление  $\Delta P$ . Его можно представить как равнодействующую сил поверхностного натяжения  $\sigma$ , сходящихся в одной точке. Равнодействующая направлена перпендикулярно к поверхности в центр кривизны. Эта сила, рассчитанная на единицу площади, представляет дополнительное давление. Для уяснения физического смысла дополнительного капиллярного дав-



ления проведем качественное рассмотрение на примере мыльного пузыря.

Выдуваем пузырь из капилляра, а затем открываем конец капилляра. В этом случае пузырь будет уменьшаться в размерах и втягиваться в трубку. Поскольку в этом обратном процессе воздух внутри капилляра сообщается с атмосферой, то для поддержания равновесного состояния давление внутри должно быть больше внешнего. И, если соединить трубку с манометром, то на нем устанавливается разность уровней, регистрирующее избыточное давление  $\Delta P$  в объемной фазе с вогнутой стороны поверхности пузыря.

Для установления количественной связи капиллярного давления  $P$ , радиуса  $R$  кривизны поверхности используем выражение для свободной энергии Гельмгольца  $\mathcal{F}$ .

Рассмотрим пузырек газа ( $\alpha$ ) в жидкой фазе ( $\beta$ ) или каплю жидкости ( $\alpha$ ) в фазе пара ( $\beta$ ). В состоянии равновесия возможны изменения объема  $dV$  и поверхности  $ds$  без переноса вещества из одной фазы в другую, т.е.  $dn_i = 0$ . В соответствии с методом избыточных величин Гиббса (см. раздел 5.2, уравнение 5.8) можно записать:

$$\begin{aligned} d\mathcal{F} &= -\sum_{\alpha} P^{\alpha} dV^{\alpha} + \sum_s \sigma ds, \\ d\mathcal{F} &= -P^{\alpha} dV^{\alpha} - P^{\beta} dV^{\beta} + \sigma ds. \end{aligned} \quad (5.16)$$

В состоянии равновесия при постоянстве общего объема системы,  $n_i$ ,  $T$ ,  $d\mathcal{F} = 0$ , тогда при  $dV^{\alpha} = -dV^{\beta}$  получим:

$$P^{\alpha} - P^{\beta} = \sigma \frac{ds}{dV^{\alpha}}, \text{ т.е. } P^{\alpha} - P^{\beta} > 0. \quad (5.17)$$

Учитывая, что  $dV^{\alpha} = 4\pi R^2 dR$  и  $ds = 8\pi R dR$ , где  $R$  – радиус кривизны, получаем:

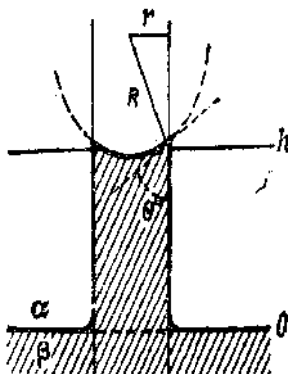
$$P^{\alpha} - P^{\beta} = \frac{2\sigma}{R}. \quad (5.18)$$

Уравнение (5.18) представляет уравнение Лапласа – Юнга, из него следует  $P^\alpha > P^\beta$ . Разность  $P^\alpha - P^\beta = \Delta P$  называют *капиллярным давлением*. Оценим порядок величины капиллярного давления. Для капельки воды в фазе пара при  $r = 10^{-7}$  м (для сферической капли радиус кривизны равен радиусу шара) и  $\sigma = 72$  мДж/м<sup>2</sup>,  $\Delta P = 2 \cdot 72 \cdot 10^{-3} / 10^{-7} \approx 1,5$  МПа (15 атм.). Давление внутри капли на 15 атм. больше, чем в фазе пара. Уравнение (5.18) дает возможность определять  $\sigma_{жг}$  методом *наибольшего давления пузырьков*.

Важным следствием существования капиллярного давления является поднятие (опускание) жидкости в капиллярах.

### 5.5. Поведение жидкости в тонких капиллярах

Если опустить в воду конец стеклянного капилляра, то в результате смачивания образуется искривленная поверхность (вогнутый мениск). Под этим мениском давление будет меньше по сравнению с давлением  $P^0$  над плоской поверхностью. Поэтому возникает выталкивающая сила, поднимающая жидкость в капилляре до определенной высоты, когда гидростатическое давление столба жидкости уравнивает выталкивающую силу (рисунок 5.7).



**Рис. 5.7.** Равновесное состояние капиллярного поднятия жидкости ( $\alpha$  – газ,  $\beta$  – жидкость)

В состоянии равновесия гидростатическое давление столба жидкости уравнивает также капиллярное давление:

$$\Delta P = P^{\alpha} - P^{\beta} = gh(d^{\beta} - d^{\alpha}), \quad (5.19)$$

где  $d^{\beta}$  и  $d^{\alpha}$  – плотность жидкости и воздуха (пара), соответственно;  $h$  – высота поднятия жидкости.

Из рисунка (V.7) можно получить выражение, связывающее радиус кривизны  $R$  с радиусом капилляра  $r$ :

$$R = r / \cos \theta. \quad (5.20)$$

Из уравнений (V.18)-(V.20) получим уравнение Жюрена для высоты капиллярного поднятия:

$$h = 2\sigma \cos \theta / rg(d^{\beta} - d^{\alpha}). \quad (5.21)$$

Если  $\alpha$  – пар или воздух, то  $d^{\beta} \gg d^{\alpha}$ , и величиной  $d^{\alpha}$  можно пренебречь. В случае полного смачивания жидкостью капилляра ( $\cos \theta = 1$ ) получаем упрощенное выражение:

$$h = 2\sigma / rgd. \quad (5.22)$$

Принимая для воды  $\sigma = 73$  эрг/см<sup>2</sup>,  $g = 981$  см/с<sup>2</sup> произведем приближенный расчет по уравнению (5.22):

$r$	$h$
1 мм	1,5 см
1 мкм	15,0 м
0,1 мкм	150,0 м
1 нм	15,0 км

Отсюда, в капиллярах коллоидного размера вода поднимается на сотни и тысячи метров. Глубинные воды в грунтах и почвах в результате капиллярного поднятия обеспечивают водой растения на поверхности Земли.

Конечно необходимо учитывать, что движение жидкости в пористых телах отличается от капиллярного поднятия в единичном правильной геометрической формы капилляре. Поры могут иметь различную форму и размер, их расположение в пределах пористой среды может быть разнообразным. Поэтому высота поднятия жидкости в пористых средах зависит от *пористости* и *удельной поверхности пор*.

В случае, когда жидкость не смачивает стенки капилляра ( $\cos \theta < 0$ ), то в соответствии с уравнением (5.21)  $h < 0$ , т.е. уровень жидкости опускается. Например, ртуть в стеклянном капилляре или вода в гидрофобизированном капилляре.

### 5.6. Давление пара у искривленных поверхностей

Рассмотрим каплю жидкости  $\beta$  в фазе пара  $\alpha$ . В результате искривления поверхности давление в фазе капли  $\beta$  изменяется и тогда можно ожидать, что изменится химический потенциал  $\mu$  и, соответственно, давление насыщенного пара  $P$  над малой каплей.

Давление в капле  $\beta$  повышено на величину капиллярного давления  $P_r = 2\sigma/r$ . Отсюда и химический потенциал жидкости в капле больше, чем в той же жидкости над плоской поверхностью. Разность химического потенциала определяется выражением:

$$\Delta\mu_{\text{жс}} = P_r V_m = \frac{2\sigma V_m}{r}. \quad (5.23)$$

На такую же величину возрастает химический потенциал в паре  $\Delta\mu_n$ . Химический потенциал идеального газа равен:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln P_0, \quad (5.24)$$

где  $\mu^0$  – потенциал стандартного состояния;  $P_0$  – давление над плоской поверхностью;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура.

Над искривленной поверхностью

$$\mu_r = \mu_0 + RT \ln P_r. \quad (5.25)$$

В состоянии равновесия  $\Delta\mu_n = \Delta\mu_{ж}$ , и тогда зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности капли выражается формулой:

$$RT \ln \frac{P_r}{P_0} = \frac{2\sigma V_m}{r}. \quad (5.26)$$

Отсюда, чем меньше радиус капли и больше  $\sigma$ , тем больше давление насыщенного пара над каплей. Уравнение (5.26) представляет *уравнение Томсона – Кельвина*.

Для вогнутой поверхности (например, мениск смачивающей жидкости в капилляре) давление насыщенного пара будет меньше, чем над плоской поверхностью и уравнение (5.26) принимает вид:

$$RT \ln \frac{P_0}{P_r} = \frac{2\sigma V_m}{r}. \quad (5.27)$$

В соответствии с уравнением Томсона-Кельвина давление насыщенного пара над мелкими каплями будет выше, чем над крупными. Это приводит к переносу массы вещества из пара к крупным каплям и конденсации на их поверхности. Этот процесс называют *изотермической перегонкой*, в результате которого мелкие капли уменьшаются и исчезают, а большие – укрупняются. Так, например, высокодисперсные капельки воды в тумане и облаках в результате изотермической возгонки укрупняются и выпадают в виде дождя. Обычно конденсация пара облегчается введением зародышей – частиц твердой фазы. При искусственном дождевании вводят частицы  $\text{AgI}$ , конденсация пара может происходить и на частицах пыли и дыма. Загрязнение атмосферы приводит к увеличению количества осадков.

В случае кривизны твердой поверхности происходит увеличение растворимости более мелких частиц и осаждение вещества на крупных. В природе с явлением изотермической перегонки связано образование рудных месторождений многих металлов (Cu, Zn, Pb, Cd и др.). На больших глубинах земной коры при высокой температуре и давлении образуются гидротермальные растворы сульфидов (окислов) этих металлов. При выходе на поверхность они становятся пересыщенными и при протекании через участки, где имеются зерна рудных тел, оседают на них.

### **Вопросы для контроля**

1. Что такое поверхностное натяжение? Назовите единицы измерения поверхностного натяжения.
2. Какие свойства определяют поверхностное натяжение жидкостей?
3. Каковы особенности поверхностного натяжения твердых тел?
4. Что определяют с помощью правила Антонова?
5. Какие методы применяют для трактовки поверхностной энергии и других термодинамических величин?
6. Каковы условия смачивания (несмачивания) твердых поверхностей жидкостью?
7. Что является мерой смачиваемости?
8. В чем состоит явление когезии и адгезии?
9. Каковы причины возникновения «капиллярного давления»?
10. Как ведут себя жидкости в тонких капиллярах?
11. Как влияет кривизна поверхности на давление насыщенного пара? Почему возникает процесс изотермической перегонки?

## Глава VI

### АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

Деление на различные границы раздела фаз проводится для удобства изложения закономерностей, хотя они являются общими для всех границ раздела.

Состав поверхностных слоев определяет химизм в дисперсных системах. Одним из параметров, характеризующий состав поверхностного слоя является *адсорбция*  $\Gamma_i$ . Адсорбцией называют изменение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с объемом фазы.  $\Gamma_i$  выражают в моль/см<sup>2</sup> или моль/м<sup>2</sup>. Адсорбция протекает самопроизвольно и с помощью адсорбции определенных веществ можно изменять свойства поверхностных слоев.

#### 6.1. Уравнение адсорбции Гиббса

Рассмотрим качественно адсорбцию на границе раздела жидкого раствора (например, раствора пропилового спирта в воде). В момент образования границы раздела составы поверхностного слоя и объемной фазы одинаковы, и значение  $\sigma$  отвечает этому составу. Вследствие того, что молекулы спирта менее полярны, чем молекула воды, последние будут стремиться вытеснить молекулы спирта в поверхностный слой. Этот процесс идет самопроизвольно в сторону уменьшения  $\sigma$  до тех пор, пока не будет уравновешен встречным потоком диффундирующих молекул спирта. Диффузия вызвана разностью концентраций компонента в поверхностном слое и объеме фазы. Установившееся равновесие соответствует минимуму свободной энергии всей системы.

Известно, что самопроизвольные процессы протекают в сторону выравнивания факторов интенсивности. В рассмотренном

случае экстенсивные величины (концентрация) в самопроизвольном процессе не выравниваются, а наоборот, расходятся: в состоянии равновесия  $c_i^s \neq c_i^\alpha$ ,  $\Gamma_i \neq 0$ . Возможность протекания такого адсорбционного процесса был предсказан Гиббсом, позднее подтвержден многими экспериментами, показавшими, что  $c_i^s \gg c_i^\alpha$ .

Установление равновесия сопровождается изменением  $\sigma$  и возникновением  $\Gamma_i$  (количества адсорбированного вещества). Связь между этими двумя важными параметрами, характеризующими энергию и состав поверхностного слоя дается уравнением Гиббса.

Рассмотрим вывод уравнения Гиббса.

Известно, что

$$\mu_i = \left( \frac{dG}{\partial n_i} \right)_{T,P}. \quad (6.1)$$

Для системы, состоящей из двух компонентов,

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2,$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – число молей растворителя и растворенного вещества.

Учитывая, что при адсорбции происходит изменение поверхности, можно записать:

$$G = \sigma s + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2. \quad (6.2)$$

В результате дифференцирования

$$dG = \sigma ds + s d\sigma + \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2. \quad (6.3)$$

Из термодинамики известно, что для объемной фазы



$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2. \quad (6.4)$$

Вычитая уравнение (6.4) из (6.3), получим:

$$SdT - VdP + sd\sigma + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2. \quad (6.5)$$

При постоянных значениях температуры  $T$  и давления  $P$  находим:

$$sd\sigma + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0. \quad (6.6)$$

Это уравнение относится к поверхностному слою и, разделив обе части уравнения на  $s$ , получаем общую форму уравнения Гиббса:

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2. \quad (6.7)$$

Принимая, что адсорбция растворителя  $\Gamma_1 = 0$ , находим:

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2. \quad (6.8)$$

Учитывая, что  $d\mu_2 = RT d \ln a_2$ , получаем:

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\sigma}{da_2}, \quad (6.9)$$

где  $a_2$  – активность растворенного вещества.

В общем виде уравнение Гиббса записываем следующим образом:

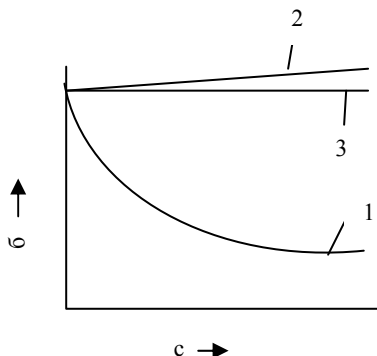
$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da}. \quad (6.10)$$

Для разбавленных растворов можно использовать в следующем виде:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}, \quad (6.11)$$

где  $c$  – равновесная концентрация растворенного вещества.

Зависимость  $\sigma - c$  (изотерма поверхностного натяжения) для границы водный раствор-воздух (газ) может быть сведена к двум основным типам кривых (рисунок 6.1).



**Рис. 6.1.** Зависимость поверхностного натяжения от концентрации поверхностно-активного (1) и поверхностно-инактивного (2) вещества

Кривые типа 1 наблюдаются для *поверхностно-активных веществ – веществ, снижающих поверхностное натяжение растворителя  $\sigma_0$* . По отношению к воде поверхностно-активными (ПАВ) являются органические соединения с функциональными группами: кислоты и их соли, спирты, аминокислоты, амины, белки и др. ПАВ менее полярны, чем вода, и имеют меньшее поверхностное натяжение. Для ПАВ  $\sigma$  снижается с ростом концентрации ПАВ (кривая 1) и  $d\sigma/dc < 0$ . Тогда в соответствии с уравнением (6.11)  $\Gamma_2 > 0$ , т.е. адсорбция положительная – концентрация ПАВ в поверхностном слое больше, чем в объемной фазе. Наличие неполярного радикала у молекул ПАВ затрудняет их проникновение в объем воды. Наоборот, молекулы воды стремятся вытолкнуть их в поверхностный слой. Значительное понижение  $\sigma$  наблюдается в области малых кон-

центраций, что связано с малым объемом поверхностного слоя в сравнении с объемом жидкой фазы.

Концентрация растворенного вещества определяет скорость химических процессов. Увеличение концентрации вызывает значительное повышение скорости, т.е. в поверхностном слое процессы протекают быстрее. Это имеет важное значение, например, для биологии: концентрация биологически активных веществ (белки, холевые кислоты и др.) в поверхностном слое в разбавленных растворах почти на порядок выше в сравнении с объемом. Поэтому во много раз увеличивается скорость ферментативных процессов, которые протекают на границе раздела фаз.

Кривые типа 2 характерны для *поверхностно-инактивных веществ*, к которым относятся электролиты – неорганические кислоты, соли, щелочи, т.е. вещества, хорошо диссоциирующие на ионы при растворении в воде. Для этого типа веществ  $d\sigma/dc > 0$  и, следовательно  $\Gamma_2 < 0$ . Адсорбция поверхностно-инактивных веществ отрицательна – концентрация в поверхностном слое значительно меньше, чем в объемной фазе. При растворении электролитов в воде превалирует ион-дипольное взаимодействие, в результате которого ионы будут сильнее притягиваться в объемную фазу, чем молекулы воды. С ростом содержания молекул поверхностно-инактивных веществ в объеме происходит их диффузия в поверхностный слой и повышение  $\sigma$ , т.к. поверхностно-инактивные вещества имеют большее  $\sigma$ , чем вода.

Существуют вещества, не изменяющие поверхностного натяжения воды, например, сахар. Однако он может быть эффективным ПАВ на границе твердое/жидкость или двух несмешивающихся жидкостей ж<sub>1</sub>/ж<sub>2</sub>.

Вода является поверхностно-активной по отношению к труднорастворимым в воде сложным солям ( $\text{AgPb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{AgTi}(\text{NO}_3)_2$  и т.д.). При добавлении воды к расплавам этих солей поверхностное натяжение сильно понижалось. Так, например, для  $\text{AgTi}(\text{NO}_3)_2$  при  $t = 95^\circ\text{C}$   $\sigma$  уменьшалась от 130 до 60 мДж/м<sup>2</sup>.

Уравнение Гиббса было подтверждено экспериментально методом среза тонких слоев по Мак-Бену, а также радиоактивными методами.

## 6.2. Поверхностно-активные вещества, свойства, классификация

Характерной особенностью строения молекул большинства ПАВ является их *дифильность*, т.е. молекула состоит из двух частей: полярной группы и неполярного углеводородного радикала. Примеры полярных групп:  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$  и др. Полярные группы обуславливают сродство ПАВ к воде, а неполярный (гидрофобный) углеводородный радикал является причиной пониженной растворимости ПАВ. Минимальное  $\sigma$  для ПАВ –  $25 \text{ эрг/см}^2$ , т.е. близко к  $\sigma$  чистого углеводорода. Дифильные молекулы ПАВ обозначают символом  $-\text{O}$ , где  $\text{O}$  – полярная группа, – углеводородный радикал.

Поверхностное натяжение на границе ж/г устанавливается почти мгновенно (0,001 сек). Однако при значительной длине углеводородного радикала диффузия в поверхностный слой молекул ПАВ замедляется и для установления равновесного значения  $\sigma$  требуется некоторое время (например, соли высших жирных кислот).

Отсюда очень важной задачей является установление зависимости адсорбции от состава вещества. Величиной, являющейся относительной характеристикой адсорбируемости, выбрана поверхностная активность, обозначаемая символом  $g$  и называемая «гиббсом» в честь Дж.В. Гиббса:

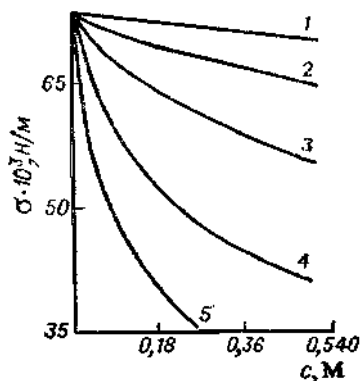
$$g = -\frac{d\sigma}{dc}, \quad (6.12)$$

где  $c$  – концентрация растворенного вещества, в частном случае ПАВ.

Величина  $g$  растет с уменьшением полярности (для водных растворов), т.е. увеличением длины неполярного радикала. Если рассмотреть гомологический ряд класса ПАВ, то можно получить следующий ряд кривых  $\sigma - c$  (рисунок 6.2).

Аналогичные результаты можно получить для гомологического ряда спиртов, аминов и др. На основе большого экспе-

риментального материала Дюкло и Траубе сформулировали правило: поверхностная активность увеличивается в 3-3,5 раза при удлинении углеводородной цепи на одно звено (группу  $\text{CH}_2$ ). Причина этого заключается в уменьшении растворимости кислоты с удлинением углеводородной цепи и, следовательно, увеличением стремления молекул перейти из объема в поверхностный слой. Так, например, масляная кислота смешивается с водой в любых отношениях, в то время как валериановая кислота образует лишь 4% раствор в воде, все другие кислоты с более высоким молекулярным весом еще менее растворимы в воде.



**Рис. 6.2.** Изотермы поверхностного натяжения  
гомологического ряда органических кислот:  
1 – муравьиная; 2 – уксусная; 3 – пропионовая;  
4 – масляная; 5 – изовалериановая

Правило Траубе можно обосновать термодинамическим путем на основании работы адсорбции – работы переноса одного моля растворенного вещества из объема в поверхностный слой. Работа адсорбции увеличивается на постоянную величину при удлинении углеводородной цепи на группу  $\text{CH}_2$ :

$$A_n - A_{n-1} = RT \ln \frac{(\Gamma / \delta c)_n}{(\Gamma / \delta c)_{n-1}} = RT \ln 3 = 3,2 \text{ кДж/моль}, \quad (6.13)$$

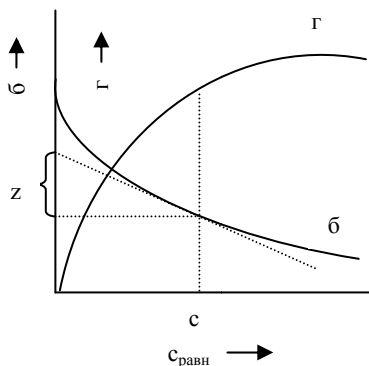
где  $\delta$  – толщина адсорбционного слоя;  $c$  – концентрация ПАВ;  $A_n$  и  $A_{n-1}$  – максимальная работа адсорбции для двух смежных членов гомологического ряда.

Отсюда, 3,2 кДж/моль – работа перевода каждой группы  $\text{CH}_2$  из объемной фазы в поверхностный слой. Практически, это работа раздвижения молекул на величину объема  $\text{CH}_2$ -группы. Правило Траубе выполняется при температуре, близкой к комнатной. С увеличением температуры величина 3,2 уменьшается, стремясь к 1, т.к. с повышением температуры  $\sigma$  снижается.

Правило Траубе выполняется для водных растворов ПАВ. Для растворов в неполярных растворителях правило Траубе обращается, т.к. с ростом углеводородной цепи растворимость ПАВ в неполярных средах повышается. Правило Траубе явилось основой для синтеза ПАВ, обладающих высокой поверхностной активностью, так называемых длинноцепочных ПАВ. Эти вещества имеют длинную углеводородную часть и сильные полярные группы. В настоящее время они находят широкое практическое применение.

На основании кривых  $\sigma - c$ , путем их графического анализа можно построить кривую  $\Gamma - c$ , называемую *изотермой адсорбции ПАВ*. Возьмем какую-либо точку на изотерме поверхностного натяжения и проведем к ней касательную, тангенс угла наклона которой дает нам величину адсорбции. Можно рассчитать адсорбцию ПАВ также следующим образом. Возьмем точку на изотерме поверхностного натяжения и проведем к ней касательную до пересечения с осью ординат. Затем проведем из этой точки две прямые, параллельные осям координат (рисунок 6.3). Отрезок  $OA = Z$ , деленный на величину концентрации  $c_1$ , равен  $-\frac{d\sigma}{dc}$ . Подставив в уравнение Гиббса, получим:

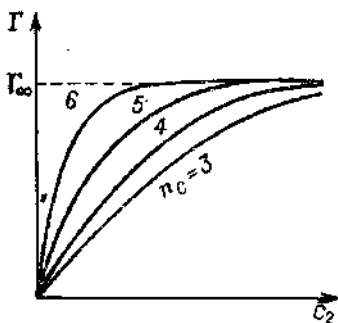
$$\Gamma_1 = -\frac{c_1}{RT} \frac{d\sigma_1}{dc} = \frac{c_1}{RT} \frac{z_1}{c_1} = \frac{z_1}{RT}. \quad (6.14)$$



**Рис. 6.3.** Определение адсорбции ПАВ по изотерме поверхностного натяжения

Определив для ряда точек на изотерме поверхностного натяжения величины адсорбции, можно получить изотерму адсорбции ПАВ на границе жидкость/газ.

По мере увеличения концентрации адсорбция возрастает, затем медленно приближается к некоторому пределу (рисунок 6.4). В соответствии с уравнением Гиббса и правилом Траубе, адсорбция возрастает с удлинением цепи в гомологическом ряду, но для членов этого ряда кривые стремятся к одной и той же предельной величине  $\Gamma_{\infty}$ , называемой *предельной адсорбцией*.



**Рис. 6.4.** Изотермы адсорбции гомологического ряда кислот на границе жидкость/газ:

3 – пропионовая; 4 – масляная; 5 – изовалериановая; 6 – капроновая

Отсюда факт постоянства  $\Gamma_{\infty}$  для всех членов ряда означает, что на  $1 \text{ см}^2$  поверхности в пределе помещается одно и то же количество молекул, независимо от их длины. На основании этого факта Ленгмюр в 1915 году выдвинул представление об ориентации адсорбированных молекул в поверхностном слое: при адсорбции полярная группа, обладающая большим сродством к полярной фазе – воде, втягивается в воду, в то время как неполярный радикал выталкивается в неполярную фазу.

При малых концентрациях, когда маловероятно достижение предельной адсорбции, гибкие углеводородные цепи, вытолкнутые в воздух, плавают на поверхности воды, тогда как полярная группа погружена в воду. С ростом концентрации число молекул в поверхностном слое увеличивается, цепи поднимаются и в пределе приобретают вертикальное положение. В насыщенном адсорбционном слое поверхность воды оказывается сплошь покрытой углеводородными цепями, ориентированными вертикально к поверхности воды. При этом величина  $\sigma$  уменьшается и приближается к  $\sigma$  индивидуального поверхностно-активного вещества.

Отсюда вытекает, что длина углеводородной цепи не влияет на площадь, занятую молекулой в поверхностном слое. Площадь определяется лишь размером полярной группы и для одного и того же гомологического ряда эта величина постоянная и, следовательно, будет постоянной и величина предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$ . Насыщенный адсорбционный слой ПАВ представляет мономолекулярный слой. Представления Ленгмюра о структуре поверхностного слоя были в дальнейшем подтверждены рентгенографически.

По известной величине  $\Gamma_{\infty}$  можно рассчитать молекулярные константы ПАВ – площадь поперечного сечения  $q_0$  молекулы (практически это величина представляет площадь поперечного сечения полярной группы) и длину углеводородного радикала, равную толщине адсорбционного слоя  $\delta$ .

При формировании насыщенного адсорбционного слоя ( $\Gamma_{\infty}$ ) доля занятой адсорбированными молекулами поверхности будет равна 1 и тогда:



$$q_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N}, \quad (6.15)$$

где  $N$  – число Авогадро.

По физическому смыслу  $\Gamma_{\infty}$  представляет число адсорбированных молекул на  $1 \text{ см}^2$  поверхности при их плотной упаковке. Масса  $1 \text{ см}^2$  поверхностного слоя  $m = \delta \rho$ , где  $\rho$  – плотность ПАВ в жидком состоянии, а также  $m = M \Gamma_{\infty}$ , где  $M$  – молекулярная масса адсорбированной молекулы, отсюда:

$$\delta = \Gamma_{\infty} \frac{M}{\rho}. \quad (6.16)$$

По данным Ленгмюра, для гомологического ряда жирных кислот  $q_0 = 20 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 = 0,2 \text{ нм}^2$ , для спиртов –  $25 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 = 0,25 \text{ нм}^2$ . Для величины  $\delta$  установлена пропорциональность числу атомов углерода  $n_c$  в радикале молекулы ПАВ и для всего ряда  $\delta/n_c = 0,13 \text{ нм}$ . Эта величина близка к диаметру атома углерода и соответствует проекции расстояния между атомами углерода на ось молекулы. Следует отметить, что Ленгмюром впервые были определены размеры молекул коллоидно-химическим методом и эти величины были подтверждены позднее другими методами.

## Классификация ПАВ

Все ПАВ по их состоянию в водных растворах делятся на две группы (Ребиндер П.А.):

- 1) истиннорастворимые – образующие истинные растворы (молекулярные или ионные);
- 2) коллоидные – при определенной концентрации образующие мицеллы (определенного строения агрегаты из молекул ПАВ).

По химическому строению органические ПАВ с дифильным строением делятся на ионные и неионные. В свою очередь, ионные делятся на анионные, катионные и амфолитные.

1. *Анионные ПАВ* – это соединения, диссоциирующие в воде с образованием поверхностно-активного аниона с достаточно длинным углеводородным радикалом. При этом катион не обладает поверхностной активностью на границе вода-воздух. К анионактивным ПАВ относятся:

а) *Соли карбоновых кислот* с общей формулой  $\text{RCOO}^-\text{Me}^+$ , где R – радикал, Me – одновалентный ион металла  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  (в жидких мылах возможно  $\text{NH}_4^+$ ). Отличаются простой технологией получения, полная биоразлагаемость. Недостатком анионных ПАВ этого типа является нерастворимость в кислой среде (образование жирных кислот) и в жесткой воде (образование нерастворимых кальциевых и магниевых солей).

б) *Алкиларилсульфаты* – соли ароматических сульфокислот с общей формулой  $\text{RArSO}_3^-\text{Me}^+$ . Присутствие в молекуле сульфогруппы обеспечивает хорошую диссоциацию в воде и проявлять поверхностную активность и в кислой, и в щелочной средах, а также в жесткой воде. ПАВ этого типа самые доступные и потребляемые (70% от всех анионных ПАВ).

в) *Алкилсульфаты* – соли эфиров серной кислоты с общей формулой  $\text{ROSO}_3^-\text{Me}^+$ ; относительно дорогие ПАВ с хорошей биоразлагаемостью.

г) *Алкилсульфонаты* – с формулой  $\text{RSO}_3^-\text{Me}^+$ , обладающие хорошей биоразлагаемостью, работающие при всех pH среды и в жесткой воде.

Вышеперечисленные типы анионных ПАВ обладают моющим действием, содержание атомов углерода в их радикале порядка  $\text{C}_{8-10}$ – $\text{C}_{18-20}$ .

В анионных ПАВ в качестве ионогенной группы могут присутствовать анионы фосфорной кислоты (тиофосфаты и др.). Анионные ПАВ применяются в качестве смачивателей, эмульгаторов, пенообразователей и т. д.

2. *К катионным ПАВ* относятся органические соединения, образующие при диссоциации поверхностно-активный катион с большим углеводородным радикалом. К ним относятся:

а) *Соли четвертичных аммониевых оснований* типа  $[\text{RN}(\text{R}^1)_3]^+\text{X}^-$ , где R – ( $\text{C}_{12}$ – $\text{C}_{18}$ );  $\text{R}^1$  –  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ; X –  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ . Приме-

ром может служить широко распространенный цетилтриметиламмоний бромистый  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+Br^-$ , который образуется в результате замещения в  $NH_4$ , атомов водорода на радикал  $C_{16}H_{33}$  и три метильные группы;

б) *соли пиридиниевых оснований*, полученных при взаимодействии пиридина с алкилгалогенидами.

Соли четырехзамещенных аммониевых и пиридиниевых оснований растворимы и в кислой, и в щелочной средах. К катионным ПАВ относятся также жирные амины.

Катионные ПАВ очень дороги, и это ограничивает их применение. Преимущественно они используются в качестве бактерицидных и фунгицидных препаратов, ингибиторов коррозии, закрепителей при окрашивании тканей и т.д.

3. *Амфолитные* (амфотерные) ПАВ содержат в своей структуре как кислотную, так и основную группу (например, аминокислоты). Они проявляют в области  $pH = 9-12$  свойства анионных ПАВ, при  $pH < 4$  – катионных, а в интервале  $pH = 4-9$  ведут себя как неионогенные. Амфотерные ПАВ дороги и в качестве ПАВ их применение ограничено.

4. *Неионогенные ПАВ*, чаще всего, представляют продукт присоединения окиси этилена к органическим соединениям:

- а) оксиэтилированные спирты –  $RO(CH_2CH_2O)_nH$ ;
- б) оксиэтилированные алкилфенолы –  $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$ ;
- в) этиленгликолевые эфиры жирных кислот –  $RCOO(CH_2CH_2O)_nH$ , где  $R = C_8-C_{10}$ ;  $n$  – число оксиэтильных групп (4-20).

Широкое распространение в качестве неионных ПАВ получили так называемые *плюроники*, представляющие собой блоксополимеры окиси этилена (носитель гидрофильности) и окиси пропилена (гидрофобная часть). Молекулярная масса плюронигов порядка  $(1-5) \cdot 10^3$ . Растворимость в воде зависит от соотношения исходных компонентов – чем выше содержание окиси пропилена, тем хуже растворимость.

К неионным ПАВ относятся сахараиды, глюкозиды и т. д., не имеющие запаха и используемые в пищевой, парфюмерной, медицинской промышленности.

Неионные ПАВ обладают хорошей моющей способностью и могут быть использованы при любых  $pH$  и жесткой воде. Ок-

сиэтилированные спирты и фенолы применяются в нефтедобывающей промышленности для вытеснения нефти из пластов.

ПАВ первой группы (истиннорастворимые) – гомологи спиртов и жирных кислот эффективны в качестве *диспергаторов* (понижение прочности твердых тел при их разрушении), а также позволяют управлять процессами *избирательного* смачивания.

ПАВ способны адсорбироваться на любой границе раздела фаз и существенно изменять их свойства. Такое действие ПАВ широко используется во многих технологических процессах.

Основной потребитель ПАВ нефтедобывающая, горнодобывающая и перерабатывающая промышленности. Не менее важно использование различных ПАВ в текстильной, металлургической промышленности, транспорте (смазочные материалы); строительной индустрии (пластификаторы бетонов) и т.д. Поэтому производство ПАВ является быстроразвивающейся отраслью химической промышленности.

### Мицеллообразование

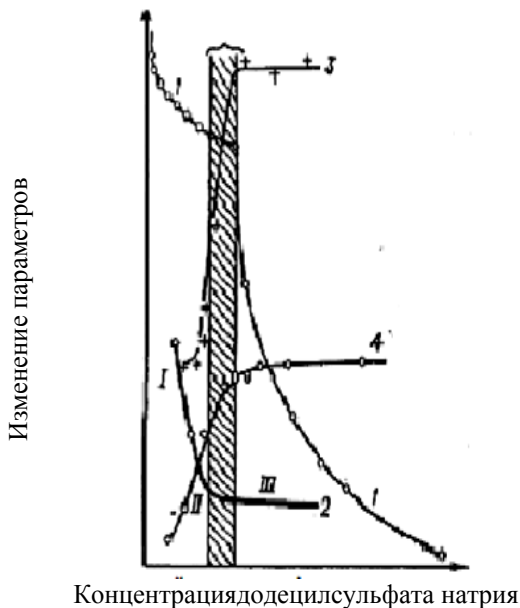
Основной особенностью строения молекул ПАВ является их *дифильность*, т.е. наличие в молекуле неполярного радикала и полярной функциональной группы. Такое строение приводит к адсорбции на границе раздела фаз и изолировать углеводородный радикал от воды.

В разбавленных растворах ПАВ растворяются в воде до отдельных молекул (или ионов). С ростом концентрации ПАВ поверхностный слой будет насыщаться адсорбированными молекулами ПАВ и вывод гидрофобных радикалов из воды происходит в результате самоассоциации молекул ПАВ и образования *мицелл*.

*Мицеллы* – это агрегаты из длиноцепочных дифильных молекул или ионов ПАВ. Мицеллы образуются самопроизвольно и при определенной концентрации раствора, называемой *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)*. ККМ – это концентрация раствора ПАВ, когда мицеллы находятся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами) ПАВ. В результате образования мицелл происходит резкое изменение

свойств раствора. Если рассматривать зависимость эквивалентной электропроводности ( $\lambda$ , кривая 1), поверхностного натяжения ( $\sigma$ , кривая 2), моющего действия (кривая 3), осмотического давления ( $\pi$ , кривая 4) от концентрации ПАВ в растворе, то можно отметить резкий излом на кривых в области ККМ (рисунок 6.5).

ККМ



**Рис. 6.5.** Зависимость свойств раствора ПАВ от концентрации

На кривых  $\sigma - c$  наибольшее изменение поверхностного натяжения происходит в области малых концентраций. В области ККМ наблюдается выход на горизонтальный участок — практически постоянное значение поверхностного натяжения. Такой вид зависимости связан с тем, что мицеллы не обладают поверхностной активностью, и при концентрациях выше ККМ избыточное количество ПАВ будет переходить в мицеллы, а концентрация молекул (ионов) ПАВ становится постоянной и соответственно величина  $\sigma$ .

При концентрациях выше ККМ постоянное значение принимают осмотическое давление, моющая способность, показатель преломления и т.д. Изменение физико-химических свойств раствора в области ККМ служит основой для определения величины ККМ.

Мицеллообразование происходит самопроизвольно при взаимодействии гидрофобных (углеводородных) радикалов ПАВ, которые молекулы воды стремятся вытолкнуть из своей среды. В результате, внутренняя часть мицеллы состоит из плотно упакованных углеводородных цепей, а внешняя, обращенная к воде, – из полярных (функциональных) групп. В процессе мицеллообразования изменение энергии Гиббса выражается уравнением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (6.17)$$

Величина  $\Delta G$ , в основном, изменяется за счет заметного изменения энтропии. Изолирование углеводородных радикалов от водного раствора разупорядочивает структуру воды, что приводит к росту энтропии ( $\Delta S > 0$ ).

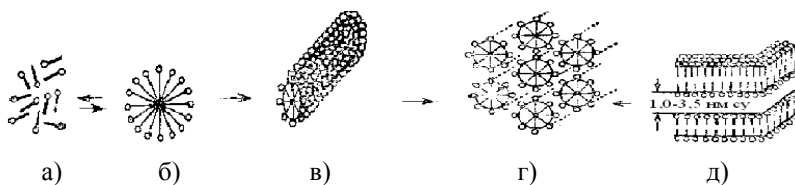
Образование мицеллы с гидрофильной оболочкой из полярных групп – явление «самоадсорбции» – приводит к выигрышу энергии  $\approx$  в 2600 Дж на каждую группу  $\text{CH}_2$ . Эта величина близка к работе адсорбции одной  $\text{CH}_2$ -группы на границе вода-воздух ( $\approx 3000$  Дж), которую можно рассматривать как работу раздвижения диполей воды на величину объема  $\text{CH}_2$ -группы.

В общем случае, величина ККМ для большинства ПАВ составляет 0,1-20 ммоль/л. В пределах гомологического ряда ПАВ величина ККМ уменьшается с ростом длины цепи углеводородного радикала ( $n_c$ ).

При одной и той же длине цепи ККМ ионогенных ПАВ выше в сравнении с неионогенными, т.к. наличие заряда на внешней поверхности мицеллы затрудняет образование мицеллы (электростатическое отталкивание соседних групп).

Концентрация водных растворов ПАВ влияет на форму, число агрегации и размеры мицелл. В области концентрации чуть меньше ККМ формируются сферические мицеллы (мицел-

лы Гартли). С ростом концентрации ПАВ мицеллы последовательно образуют ряд более сложных форм. Так, сферические мицеллы образуют палочки (типа столбика из монет), далее, с ростом концентрации палочки формируют двумерно-гексагональную структуру и постепенно переходят в пластинчатую (мицелла Мак Бена, рисунок 6.6).



**Рис. 6.6.** Строение мицелл при различных концентрациях водных растворов ПАВ [1]

Мицеллярные растворы, особенно при концентрациях выше ККМ, рассматривают как *ультрамикрогетерогенную коллоидную систему* (золь). С другой стороны, число молекул ПАВ (число агрегаций) в мицелле составляет 30 – 100, что не позволяет считать мицеллу отдельной фазой. Поэтому используют и гомогенную трактовку водных растворов ПАВ.

Мицеллообразование наблюдается и в неводных средах. В органических растворителях ядро мицеллы (внутренняя часть мицеллы) образуют полярные группы ПАВ в результате диполь-дипольного взаимодействия, а также возникновения водородных связей, углеводородные радикалы находятся в неводной среде. Так, формируются *обратные мицеллы* даже при очень малых концентрациях ( $\approx 10^{-6}$ - $10^{-7}$  М).

Важной характеристикой коллоидных ПАВ является *гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ)* – соотношение (сбалансированность) гидрофильной и гидрофобной (липофильной) групп молекулы ПАВ. Гидрофильные свойства одинаковы для гомологического ряда и определяются взаимодействием полярных групп с водой. Липофильные свойства – взаимодействием углеводородного радикала с органическим растворителем (маслом) и соответственно зависят от длины цепи. Практически ГЛБ является разностью работ адсорбции ПАВ на границе раздела из

одной (вода) и из другой (масло) фаз. Единой теории для оценки ГЛБ не существует, но в первом приближении для расчета ГЛБ используют полуэмпирическое уравнение Гриффина:

$$\text{ГЛБ} = 7 + \sum (\text{ГЛБ})_{\text{гидрофил. групп}} + \sum (\text{ГЛБ})_{\text{гидрофоб. групп}} \quad (6.18)$$

ГЛБ различных по природе групп молекул ПАВ выражают в виде условных групповых чисел, отражающих степень взаимодействия с водой отдельных групп. Групповые числа гидрофильных групп положительны, липофильных – отрицательны. Примеры групповых чисел:

- SO <sub>4</sub> Na	38,7	= CH <sub>2</sub> -; -CH <sub>2</sub> -; -CH <sub>3</sub> : -0,475
- COOK	21,1	-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)- : -0,15
- COONa	19,1	
≡ N	9,4	
- COOH	2,1	
- OH	1,9	
- (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)	0,33	

Расчеты по уравнению Гриффина показывают, что ГЛБ олеиновой кислоты равно 1, а олеата натрия 18. Числа ГЛБ определяют области применения ПАВ. Стабилизаторы прямых эмульсий м/в должны иметь ГЛБ в пределах 8-18, для обратных эмульсий в/м в пределах 3-6, для смачивателей – (7-9), моющих средств – (13-15) и т.д.

Система ГЛБ носит в какой-то степени формальный характер, т.к. исходит только из стехиометрического состава соединений без учета геометрических особенностей (изомерия, например).

### 6.3. Строение адсорбционных слоев

Для изучения строения адсорбционных слоев рассмотрим результаты изучения строения *пленок*. В отличие от растворов ПАВ, для которых  $\Gamma > 0$  и в состав поверхностного слоя и объемной фазы входили одни и те же компоненты, *поверхностной пленкой* называют такой поверхностный слой, отдельные компо-



ненты которого отсутствуют в объемной фазе. Подобные пленки образуются при нанесении на поверхность воды жидкостей малорастворимых в воде. Помимо ограниченной растворимости, вещество должно растекаться по поверхности воды. Условие растекания определяется следующим образом:

$$\phi = \sigma_{\text{в}} - \sigma_{\text{м}} - \sigma_{\text{вм}} > 0, \quad (6.19)$$

где  $\phi$  – коэффициент растекания;  $\sigma_{\text{в}}$ ,  $\sigma_{\text{м}}$ ,  $\sigma_{\text{вм}}$  – поверхностные натяжения на границах вода-воздух, масло-воздух, вода-масло.

Этому условию удовлетворяют молекулы с полярными группами, хорошо взаимодействующими с водой. Примером могут быть органические соединения, в частности кислоты, с большим числом углеродных атомов ( $n_{\text{с}} > 12$  – для одноосновных жирных кислот). Так, олеиновая кислота ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ ) растекается по поверхности воды самопроизвольно. Пленку стеариновой кислоты ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ) получают нанесением на поверхность воды раствора кислоты в бензоле с последующим его испарением.

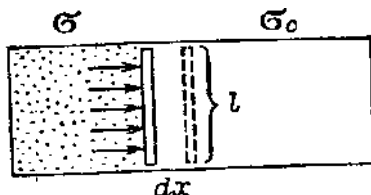
Методы получения пленок были (известны) разработаны около 4000 лет тому назад, и их получение связано, главным образом, с их способностью гасить волны. В 18 веке Франклин из данных по измерению площади пленки  $s$ , зная объем  $V$  нанесенного масла, нашел, что толщина пленки составила  $25 \overset{0}{\text{А}}$ . Эта величина, по его предположению, соответствует размеру мельчайших частиц, составляющих вещество. Полученную величину Франклин использовал для расчета количества масла, необходимого для гашения волн. Так, если  $1 \text{ м}^3$  масла растекается в пленку толщиной  $25 \overset{0}{\text{А}}$ , то площадь пленки составляет  $4 \cdot 10^8 \text{ м}^2 = 400 \text{ км}^2$  – величина вполне соответствует реальным цифрам.

Накопленный экспериментальный материал показывает, что пленки, при достаточной площади, всегда представляют монослой. При малой площади в монослой образуются капли излишнего масла.

Существуют механические, оптические и электрические методы изучения пленок. Эти методы основаны на изучении изменения соответственно механических, оптических, электрических свойств поверхности раздела. Пленки обладают поверхностным давлением ( $\pi$ ), которое возникает при распространении молекул органического соединения по поверхности воды. В результате ударов молекул о подвижный барьер (рисунок 6.7) происходит его смещение. Работу перемещения барьера на расстояние  $dx$  можно выразить следующим образом:

$$dw = f dx = \pi dx, \quad (6.20)$$

где  $f$  – сила удара молекул, отнесенная к единице длины барьера.



**Рис. 6.7.** Схема возникновения поверхностного давления при распространении пленки

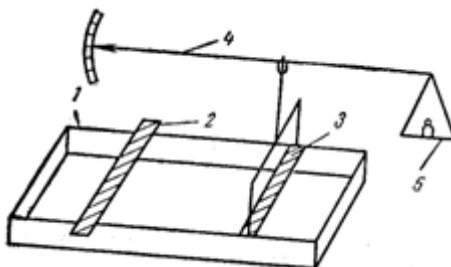
Эта работа равна изменению свободной энергии при замене поверхности чистой воды ( $\sigma_0$ ) на поверхность, занятую пленкой ( $\sigma$ ), т.е.

$$\pi dx = (\sigma_0 - \sigma) ds, \quad ds = l dx, \quad \text{отсюда } \pi = \sigma_0 - \sigma. \quad (6.21)$$

Поверхностное давление – реальная величина, и его можно измерить с помощью весов, сконструированных Ленгмюром (рисунок 6.8).

Раствор органического соединения в летучем растворителе наносят на поверхность между 2 и 3 барьером. С помощью

барьера (2) поджимают пленку к барьеру (3), что вызывает отклонение коромысла от нулевой точки шкалы. Для возвращения коромысла в исходное положение на чашечку (5) помещают нужный разновес, величина которого будет равна поверхностному давлению при данной площади пленки. Изменяя площадь пленки с помощью подвижного барьера, получали различные значения поверхностного давления. Зависимость  $\pi$  от  $s$  представляет изотерму поверхностного давления.



**Рис. 6.8.** Схема весов Ленгмюра:

1 – кювета, 2 и 3 – подвижный и неподвижный барьеры,  
4 – коромысло, 5 – чашечка

Многочисленные исследования кривых сжатия пленок показали, что существуют три типа пленок: газообразные, жидко растянутые, конденсированные. Агрегатное состояние мономолекулярных пленок определяется межмолекулярными силами молекул пленки.

*Газообразные* пленки образуются в случае, если силы, действующие между молекулами в пленке, невелики. При этом молекулы при достаточно большой поверхности воды рассеиваются по поверхности на некотором расстоянии друг от друга. Полярные группы молекул будут погружены в воду, а углеводородные радикалы располагаются на поверхности воды «плашмя». Веществами, образующими на поверхности воды газообразные пленки, являются нерастворимые в воде органические соединения с дифильными молекулами, имеющими число углеродных атомов от 12 до 15: жирные кислоты, спирты, амины.

Состояние такой пленки по существу не отличается от состояния поверхностного слоя в разбавленных растворах растворимых в воде ПАВ. Газообразные пленки можно считать двумерным газом, поскольку молекулы не могут оторваться от поверхности и перемещаются в двух измерениях. Состояние двумерного газа (пленка ПАВ) и трехмерного газа описывается уравнением одного и того же вида.

Известно, что при малых концентрациях ( $c$ ) ПАВ:

$$\sigma_0 - \sigma = \pi = kc. \quad (6.22)$$

Дифференцируя уравнение (6.22), находим  $-d\sigma = d\pi = kdc$ . Подставим это соотношение в уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = \frac{c}{RT} \frac{kdc}{dc} = \frac{\pi}{RT}. \quad (6.23)$$

Если обозначить площадь, занимаемую 1 молем вещества через  $A_0$ , то  $\Gamma = 1/A_0$ . С учетом этого из уравнения (6.23) получим:

$$\frac{1}{A_0} = \frac{\pi}{RT} \quad \text{или} \quad \pi A_0 = RT. \quad (6.24)$$

Это уравнение аналогично уравнению состояния газа Менделеева – Клайперона, отнесенное к 1 молю газа  $PV = RT$ .

Уравнение (6.24) описывает состояние идеальной газообразной пленки. Для реальных пленок Фрумкиным предложен аналог уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\pi + \frac{a}{A_0^2}\right)(A_0 - b) = RT, \quad (6.25)$$

где  $a$  – константа Ван-дер-Ваальса отражает межмолекулярное взаимодействие;  $b$  – эффективная площадь сечения молекулы.

Поправка  $a / A_0^2$  сказывается только при достаточной длине углеводородного радикала ( $\approx n_c > 15-18$ ), когда межмолекулярное (гидрофобное) взаимодействие наиболее выражено.

### **Конденсированные пленки**

С увеличением длины радикала растет взаимодействие и слипание молекул (боковая когезия). Молекулы образуют конденсированные «островки», в которых молекулы ориентированы перпендикулярно к поверхности воды и их движение затруднено. Некоторые «горячие» молекулы отделяются от «островков» и образуют газообразные пленки, разделяющие «островки».

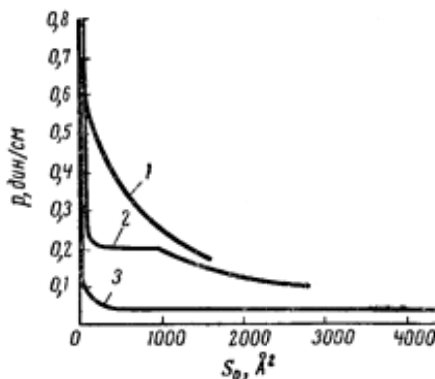
Конденсированные пленки могут быть жидкими и твердыми. При комнатной температуре твердые пленки образуют молекулы с длинными цепями (для жирных кислот  $\approx 20-24$ ). Кривые сжатия твердых и жидких пленок имеют одинаковый вид, что согласуется с отсутствием различий между коэффициентами объемной сжимаемости твердых и жидких углеводородов. Твердые пленки можно отличить по поведению порошка на его поверхности – при сдувании частицы порошка остаются неподвижными. В случае жидких конденсированных пленок порошок передвигается по поверхности.

При повышении температуры жидкие конденсированные пленки переходят в жидкорастянутые. В таких пленках перпендикулярная к поверхности воды ориентация молекул нарушена, и предполагается, что у молекул концы углеводородных радикалов переплетены и препятствуют безграничному растеканию.

Опыт показал, что наличие двойной связи в молекуле ПАВ способствует образованию растянутых пленок. Наличие недиссоциированных полярных групп (для жирных кислот – нейтральные и кислые растворы) приводит к формированию растянутых пленок. Диссоциация полярных групп приводит к образованию газообразных пленок.

При помощи весов Ленгмюра можно измерить поверхностное давление и установить зависимость этого давления от пло-

щади, занимаемой пленкой. По форме изотермы поверхностного давления (кривых сжатия пленки) можно определить тип пленки. На рисунке 6.9 приведены изотермы для различных жирных кислот.



**Рис. 6.9.** Кривые сжатия пленок одноосновных жирных кислот:  
1 – лауриновая; 2 – миристиновая; 3 – пальмитиновая

Для лауриновой кислоты ( $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ ) наблюдается медленное увеличение поверхностного давления при сжатии пленки. Такая форма изотерм характерна для газообразных пленок. В случае миристиновой кислоты ( $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$ ) при сжатии пленки до определенной площади поверхностное давление медленно возрастает (газообразная пленка), затем при дальнейшем сжатии поверхностное давление не изменяется (наличие равновесия между газообразной пленкой и «островками» конденсированной). При дальнейшем сжатии «островки» сближаются и газообразная пленка исчезает, давление резко увеличивается.

Для пальмитиновой кислоты ( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ ) характерно образование только конденсированных пленок – «островки» разделены газообразной пленкой. Сжатие такой пленки до определенной минимальной площади не вызывает изменения поверхностного давления, которое на данном участке кривой минимально. Дальнейшее сжатие пленки – максимальное сближение «островков» вызывает резкий рост давления.

Для растворимых в воде ПАВ ориентация молекул в адсорбционном слое на границе вода/воздух аналогична ориентации молекул в пленках нерастворимых в воде поверхностно-активных веществ. В разбавленных растворах ПАВ при малой площади поверхности раздела адсорбционный слой соответствует газообразной пленке. При высоких концентрациях раствора ПАВ поверхность будет полностью занята адсорбированными молекулами ПАВ с перпендикулярной к поверхности воды ориентацией (соответствие конденсированной пленке). Растворимые в воде ПАВ отличаются сравнительно небольшой длиной углеводородного радикала их молекул, поэтому чаще всего образуют газообразные пленки.

### **Вопросы для контроля**

1. Что такое поверхностное натяжение?
2. Как влияет природа поверхности на величину поверхностного натяжения?
3. Какие существуют методы определения поверхностного натяжения?
4. Каковы условия растекания капли жидкости на поверхности твердого тела?
5. Когда возникает капиллярное давление?
6. Каковы причины поднятия (опускания) жидкостей в капиллярах?
7. Какие вещества относятся к поверхностно-активным по отношению к воде?
8. Чем характеризуется поверхностная активность ПАВ?
9. По каким признакам классифицируют ПАВ?
10. Каковы причины мицеллообразования в растворах ПАВ?

## Глава VII

### АДСОРБЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Твердое тело, на поверхности которого происходит адсорбция газов или растворенных в жидкости веществ, называют *адсорбентом*, а адсорбирующееся вещество *адсорбатом*. Основной особенностью твердых адсорбентов является их *пористость* ( $\Pi$ ) – отношение суммарного объема пор  $V_n$  к общему объему адсорбента  $V_{об}$ , т.е.  $\Pi = V_n / V_{об}$ . Поэтому адсорбенты делят на две группы: *пористые* и *непористые*. Пористость затрудняет точное определение удельной поверхности, поэтому величину адсорбции какого-либо вещества чаще относят к единице массы адсорбента (моль/г, моль/кг).

Пористые адсорбенты представляют собой либо зерна с внутренней пористостью, либо пространственная сетка, пронизанная тонкими порами. Для зерен характерны микропоры с радиусом меньше 0,6-0,7 нм. Для пространственных сеток – макропоры с радиусом порядка 100 – 200 нм.

К пористым адсорбентам относится *силикагель*, полученный путем высушивания геля поликремниевой кислоты, по составу представляет  $\text{SiO}_2$ . Большое практическое применение находят *пористые стекла*, в которых отсутствуют щелочные и щелочно-земельные компоненты, и по составу являются чистым кремнеземом.

Классическим пористым адсорбентом является *активированный уголь*. Известны разнообразные методы активации и промышленного получения угольных адсорбентов с высокой удельной поверхностью (до  $4 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), а объем его пор может составлять  $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

*Цеолиты* представляют собой кристаллические пористые адсорбенты с размерами пор 0,4-1,6 нм. По составу они являют-



ся природными алюмосиликатами. Размеры пор цеолитов позволяют использовать их в качестве молекулярных сит.

К *непористым адсорбентам* относят зерна оксидов и солей (например,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$  и т.д.), а также порошковые системы из зерен, плотно набитые в колонки, трубки (насыпные диафрагмы).

К высокодисперсным непористым адсорбентам относят *обычную сажу, графитированную сажу, белую сажу* – высокодисперсный порошок  $\text{SiO}_2$ , полученный в результате гидролиза  $\text{SiCl}_4$  или  $\text{SiF}_4$  в атмосфере водяного пара (аэросил).

Часто многие дисперсные вещества или их продукты могут служить адсорбентами – цемент, бетон. Многие крупы (рис, гречка, кофе, пшено) относятся к непористым адсорбентам.

Адсорбционная емкость твердых адсорбентов определяется не только их удельной поверхностью, но и объемом пор. Соответственно размерам пор (по классификации М.М. Дубинина) изменяется удельная поверхность адсорбента. Для макропористых ( $d_{\text{пор}} > 4 \text{ нм}$ )  $S_0$  составляет  $(0,5-2,0) \cdot 10^3$ , мезопористых ( $d_{\text{пор}} > 1,2-4,0 \text{ нм}$ ) –  $< 4 \cdot 10^5$ , микропористых ( $d_{\text{пор}} \approx 1,2-1,6 \text{ нм}$ ) –  $> 4 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$ . В случае непористых адсорбентов удельная поверхность изменяется в пределах  $1-500 \text{ м}^2/\text{кг}$  в зависимости от размеров частиц.

В 1915 году Ленгмюром была разработана теория адсорбции газов на твердых адсорбентах. Данная теория может быть использована не только для описания адсорбции газов, но и адсорбции из растворов, а также адсорбции на границе жидкость/газ. Это подчеркивает общность закономерностей для различных границ раздела фаз.

## 7.1. Теория адсорбции Ленгмюра

Основные положения теории адсорбции Ленгмюра:

а) адсорбция молекул происходит на активных центрах адсорбента и является локализованной. Адсорбционные силы близки к химическим. Активными центрами являются пики и возвышения на поверхности адсорбента, на которых имеются ненасыщенные связи;

б) адсорбционный центр удерживает только одну молекулу и на поверхности образуется мономолекулярный адсорбционный слой;

в) адсорбированные молекулы не взаимодействуют между собой.

Состояние равновесия адсорбционного процесса характеризуется равенством скорости адсорбции и скорости противоположного процесса десорбции. Скорости указанных процессов зависят от доли ( $\theta$ ) поверхности, занятой адсорбированными молекулами. Число адсорбированных молекул ( $n_a$ ) пропорционально доле свободной поверхности ( $1 - \theta$ ) и давлению пара ( $p$ ):

$$n_a = k_a(1 - \theta)p. \quad (7.1)$$

Число десорбированных молекул зависит только от доли занятой поверхности:

$$n_d = k_d\theta. \quad (7.2)$$

В состоянии равновесия  $n_a = n_d$  и отсюда получаем:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_a}{k_d}p = kp, \quad (7.3)$$

где  $k$  – константа равновесия.

Доля занятой поверхности может быть выражена как  $\theta = \Gamma / \Gamma_{\max}$ . Величина  $\Gamma_{\max}$  представляет предельное количество адсорбированных молекул при их плотной упаковке на единице площади поверхности. Учитывая этот факт, получаем:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{kp}{1 + kp}. \quad (7.4)$$

Это уравнение представляет собой уравнение Ленгмюра.

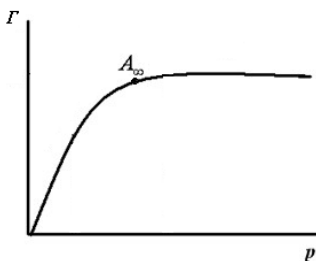
Переход от газа с давлением  $p$  к раствору с концентрацией растворенного вещества ( $c$ ) не изменяет основных положений теории Ленгмюра. Для адсорбции из раствора на твердой поверхности уравнение Ленгмюра может быть записано в следующем виде:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{kc}{1 + kc} . \quad (7.5)$$

Для проверки теории адсорбции Брунауэр предлагает 3 критерия:

- 1) уравнение должно правильно описать экспериментально полученную зависимость  $\Gamma - p(c)$ ;
- 2) константы, вычисленные из данной теории должны совпадать с величинами, найденными другими методами;
- 3) теория должна правильно отражать температурную зависимость адсорбции.

Классическая изотерма Ленгмюра имеет вид, представленный на рисунке:



По Ленгмюру, точка (A) перегиба соответствует образованию мономолекулярного слоя. При малых, значительно меньших, значениях  $p(c)$  уравнение Ленгмюра имеет вид  $\Gamma = \Gamma_{\infty} kp$  и описывает начальный линейный участок изотермы. При больших величинах  $p(c)$ , когда  $kp > 1$ , уравнение соответствует виду  $\Gamma = \Gamma_{\max}$ . Уравнения (7.4; 7.5) описывают среднюю, имеющую форму параболы, часть изотермы.

По первому критерию также можно провести линеаризацию уравнения – разделив величину  $p$  (или  $c$ ) на обе части уравнения, получим:

$$\frac{p}{\Gamma} = \frac{1}{k\Gamma_{\max}} + \frac{1}{\Gamma_{\max}} p. \quad (7.6)$$

При малых значениях  $p$  зависимость  $\frac{p}{\Gamma} - p$  представляет линейную зависимость, при увеличении давления газа линейность нарушается. Отсюда следует, что теория адсорбции Ленгмюра хорошо описывает адсорбцию газа при малых его давлениях и адсорбцию из раствора при малых его концентрациях.

Для проверки по второму критерию величину  $\Gamma_{\max}$  можно определить по  $\text{ctg}\alpha$  – угла наклона линейной зависи-

мости  $\frac{p}{\Gamma} - p$ . Значение  $\Gamma_{\max}$  для адсорбента с известной

удельной поверхностью  $S_0$  можно рассчитать из соотношения

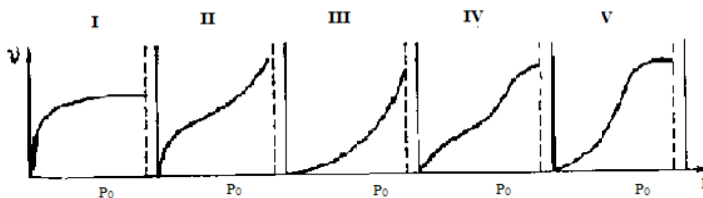
$S_0 = \Gamma_{\max} N_{\text{Ад}} A_0$ , где  $A_0$  – площадь, занимаемая молекулой адсорбтива. Значения  $\Gamma_{\max}$ , найденные графически (теория Ленгмюра), составляли  $\approx 30\%$  от величин, найденных независимым путем.

Теория Ленгмюра не соответствует и третьему критерию. Величина  $\Gamma_{\max}$  по Ленгмюру для одного и того же газа при различных температурах оказалась различной. Поэтому Ленгмюром было введено представление об энергетической неоднородности активных центров. Уравнение Ленгмюра хорошо описывает адсорбцию на границе жидкость/газ, вследствие большой энергетической однородности жидкой поверхности в сравнении с поверхностью твердого тела.

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра приложимо к описанию обратимой хемосорбции со слабыми химическими силами. Теория Ленгмюра не потеряла своего практического значения для расчетов реальных адсорбционных процессов, осложненных побочными явлениями (диффузия, конденсация и т.д.).

## 7.2. Краткие основы теории Поляни и БЭТ

Обобщение большого числа экспериментальных данных по адсорбции в широком интервале давлений газа (концентрации растворов) показывает наличие пяти типов изотерм. Наиболее часто встречающаяся – это S-образная изотерма (II) с линейным участком при средних  $p$  и с дальнейшим резким подъемом.



**Рис. 6.1.** Пять основных типов экспериментальных изотерм адсорбции газов и паров

Для описания подобных изотерм Поляни (1915 г.) предложил теорию полимолекулярной адсорбции. Поляни рассматривает физическую адсорбцию, вызванную вандерваальсовскими силами между адсорбентом и молекулами адсорбтива. Поляни введено понятие об адсорбционных силах адсорбента, величина которых уменьшается по мере удаления от поверхности. Радиус действия адсорбционных сил превышает размеры молекул адсорбтива, что обуславливает образование полимолекулярного адсорбционного слоя и формирование некоторого адсорбционного объема  $V_{ж}$  в жидком состоянии:  $V_{ж} = \Gamma \cdot M/d$  (где  $M$  – молекулярная масса,  $d$  – плотность адсорбтива).

Адсорбционные силы (или адсорбционный потенциал)  $\varepsilon$  рассматривается как работа сжатия пара (газа) при переносе молекул из объема (равновесное давление  $p$ ) в поверхностный слой с давлением насыщенного пара  $p_s$ :

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p} . \quad (7.7)$$

Зависимость  $\varepsilon - V_{\text{ж}}$  Поляни назвал характеристической кривой, которая не зависит от температуры. Указанное свойство имеет важное практическое значение – позволяет по одной экспериментальной изотерме адсорбции построить семейство изотерм для любых значений по схеме:

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &\rightarrow V_{\text{ж}} \rightarrow \Gamma_2 \\ p_1 &\rightarrow \varepsilon \rightarrow p_2. \end{aligned} \quad (7.8)$$

Теория Поляни не дает уравнения адсорбции.

Обобщение теории Ленгмюра и Поляни с целью получения уравнения, описывающего все пять типов изотерм адсорбции, проведено Брунауэром, Эмметом и Тейлором (теория БЭТ). Авторы теории считают:

1. Адсорбция многослойна – молекулы первого адсорбционного слоя являются центрами адсорбции для формирования последующих адсорбционных слоев;

2. Первый адсорбционный слой образуется в результате вандерваальсовского взаимодействия адсорбента и молекул адсорбтива, последующие слои в результате конденсации молекул с кинетической энергией, меньшей теплоты конденсации  $E_L$ .

Уравнение изотермы адсорбции БЭТ имеет вид:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\text{max}} C \cdot p}{(p_s - p)[1 + (c - 1)p / p_s]}, \quad (7.9)$$

где  $C \approx \exp[(E_a - E_L) / RT]$ ,  $E_a$  – теплота адсорбции,  $E_L$  – теплота конденсации.

Разность  $(E_a - E_L)$  называют *чистой теплотой адсорбции*.

Теория БЭТ удовлетворяет все три критерия по Брунауэру, а также описывает практически все пять наиболее известных типов изотерм. Теория БЭТ сохраняет свое значение и в настоящее время и широко применяется для практических расчетов, в частности удельной поверхности адсорбента.

### 7.3. Адсорбция из растворов

#### *Молекулярная адсорбция*

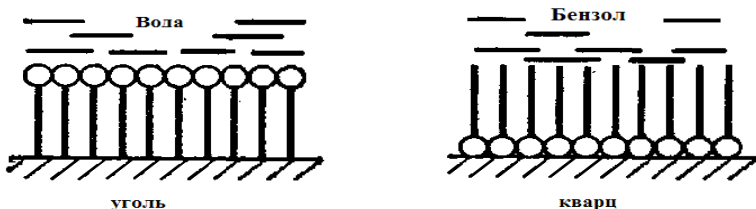
Адсорбция из растворов осложнена конкурентной адсорбцией растворителя и растворенного вещества. В зависимости от адсорбционной способности компонентов раствора величина адсорбции может быть различного знака. Существенным осложняющим адсорбцию фактором является межмолекулярное взаимодействие в жидкой фазе.

Величину адсорбции растворенного вещества определяют по разности концентрации до и после адсорбции и относят ее либо к массе адсорбента, либо к удельной поверхности адсорбента. Общих изотерм адсорбции из растворов не существует. В разбавленных растворах адсорбция достаточно хорошо описывается уравнением Ленгмюра. Закономерности адсорбции из растворов на твердой поверхности ближе к границе жидкость/газ. Однако использование уравнения Гиббса невозможно из-за трудности определения поверхностного натяжения на границе твердое/жидкость.

Для процессов адсорбции на твердых адсорбентах общими являются два типа закономерностей. Одна из закономерностей связана с *обращением правила Траубе*. Как известно, для границы жидкость/газ характерно увеличение адсорбции при удлинении углеводородной цепи растворенного вещества на группу  $\text{CH}_2$  (только для водных растворов). Для высокодисперсных тонкопористых адсорбентов наблюдается, наоборот, *уменьшение адсорбции* с ростом длины молекулы растворенного вещества. Такое явление связано со *стерическим препятствием* – увеличение размеров молекулы затрудняет их проникновение в тонкие поры твердого адсорбента.

Вторая закономерность формулируется как *правило выравнивания полярностей Ребиндера*. Согласно указанному правилу, процесс адсорбции протекает в сторону выравнивания (уменьшения разности) полярностей адсорбента и жидкой среды. Если дисперсионная среда (растворитель) и дисперсная фаза (адсорбент) сильно различаются по полярности, то растворенное вещество хорошо адсорбируется, и при этом ориентация молекул в адсорбционном слое приведет к снижению разности полярностей двух фаз.

Сильное различие по полярности двух фаз показывает слабое взаимодействие между ними и большую поверхностную энергию на межфазной границе. Такое состояние создает условия для адсорбции растворенного вещества, обладающего обычно промежуточной полярностью (например, ПАВ), и соответственно понижает поверхностную энергию. Так, например, в случае растворов бензойной кислоты в воде и бензоле выбор адсорбента – уголь, кварц – определяется следующей схемой адсорбции:



На границе раздела уголь/вода большая разность полярностей и адсорбционный слой молекул бензойной кислоты будет ориентирован гидрофильной частью в сторону воды. В результате адсорбции поверхность угля становится более гидрофильной и происходит выравнивание полярностей фаз.

В случае кварца молекулы кислоты ориентированы радикалом в сторону бензола, поверхность кварца становится гидрофобной и разность полярностей на границе раздела понижается. Если поменять местами адсорбенты, то произойдет адсорбция молекул растворителя и адсорбции молекул кислоты не наблюдается.

Правило уравнивания полярностей Ребиндера имеет большое практическое применение, т.к. позволяет сделать правильный выбор адсорбента в каждом конкретном случае.

#### **7.4. Адсорбция электролитов.**

##### **Образование двойного электрического слоя**

Адсорбция электролитов практически представляет адсорбцию ионов на противоположно заряженной поверхности твердо-

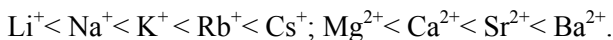


го адсорбента. Адсорбцию ионов часто называют *полярной адсорбцией*.

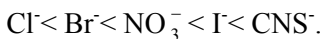
Адсорбционная способность ионов определяется их зарядом. С ростом заряда иона увеличивается электростатическое притяжение противоположно заряженными центрами адсорбента. Катионы по адсорбционной способности можно расположить в следующий ряд:



При равенстве заряда ионов адсорбционная способность зависит от радиуса ионов. Наибольшую адсорбционную активность проявляют ионы с большим радиусом, что связано с меньшей степенью их гидратации. Так, ионы лития в гидратированном состоянии имеют радиус больше цезия. Гидратные слои уменьшают электростатическое взаимодействие и соответственно, адсорбцию ионов на твердой поверхности. В соответствии с рядами *Гофмейстера* катионы по адсорбционной способности можно расположить в ряд:



Для анионов подобный ряд имеет следующий вид:



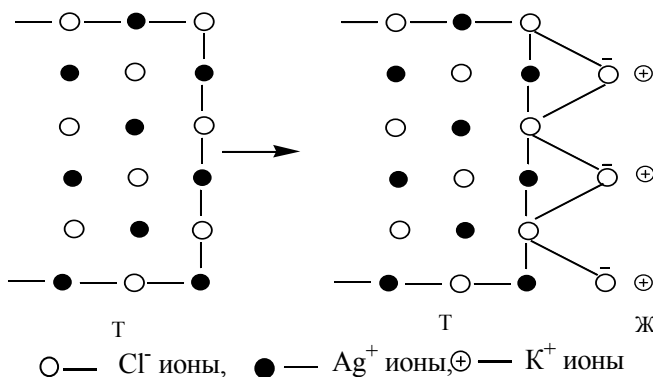
Особый интерес для коллоидной химии представляет адсорбция ионов на поверхности кристаллов и при этом формирование двойного электрического слоя (ДЭС).

### ***Механизм образования двойного электрического слоя***

Возникновение ДЭС может быть связано с переходом заряженных компонентов (например, ионов) из одной фазы в другую: из фазы с более высоким значением химического потенциала ( $\mu_i$ ) в фазу с меньшим его значением. Наиболее распространенный случай – переход ионов из раствора в поверх-

ностный слой твердой фазы. Такой переход сопровождается избирательной адсорбцией иона и появлением заряда на твердой поверхности и противоположного по знаку заряда в жидкой фазе.

Образование ДЭС можно рассмотреть на примере получения золь  $\text{AgCl}$  по реакции взаимодействия  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KCl}$ . Подбрав концентрацию компонентов, температуру, порядок смешения, можно получить золь определенной степени дисперсности и знака заряда. Предположим, что один из компонентов, например  $\text{KCl}$ , был взят в некотором избытке (в случае эквимольного соотношения компонентов образуется осадок). После окончания реакции в растворе будут находиться ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , из которых только ионы  $\text{Cl}^-$  специфически адсорбируются на поверхности частиц  $\text{AgCl}$ . При условии  $\mu_{\text{Cl}^-}^{(\text{ж})} > \mu_{\text{Cl}^-}^{(\text{т})}$  ионы  $\text{Cl}^-$ , достраивая кристаллическую решетку  $\text{AgCl}$ , сообщают отрицательный заряд твердой фазе. Ионы  $\text{K}^+$  в растворе будут притягиваться к твердой поверхности вследствие электростатического взаимодействия. В итоге на границе раздела фаз образуется двойной электрический слой (рисунок 7.2).



**Рис. 7.2.** Схема образования ДЭС

Состояние равновесия в данной системе в общем случае выражается равенством электрохимических потенциалов ( $f_i$ ) в двух соприкасающихся фазах:

$$f_{Cl^-}^{(T)} = f_{Cl^-}^{(ж)} . \quad (7.10)$$

Величина электрохимических потенциалов связана с химическими потенциалами ( $\mu_i$ ) следующим выражением:

$$f_i = \mu_i + z_i F \varphi , \quad (7.11)$$

где  $z_i$  – величина заряда иона,  $F$  – число Фарадея,  $\varphi$  – потенциал.

Согласно выражению (7.10) с учетом (7.11) для жидкой и твердой фаз в состоянии равновесия на границе раздела фаз возникает межфазный скачок потенциала ( $\Delta\varphi$ ), равный

$$\Delta\varphi = -\Delta\mu_i / z_i F , \quad (7.12)$$

где  $\Delta\mu_i = \mu_i^{(T)} - \mu_i^{(ж)}$ ,  $\Delta\varphi = \varphi^{(T)} - \varphi^{(ж)}$ .

В нашем примере знак и величина межфазного скачка потенциала определяется количеством адсорбированных ионов  $Cl^-$ . Поэтому ионы  $Cl^-$  называются **потенциалопределяющими** (ПИ), а ионы  $K^+$  – **противоионами**, ионы  $NO_3^-$  – **коионами**.

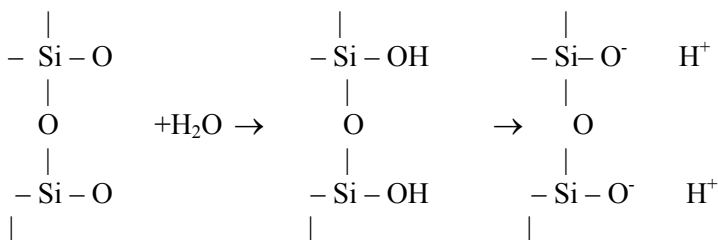
В первом приближении ДЭС подобен плоскому конденсатору и тогда потенциалопределяющие ионы представляют **внутреннюю обкладку**, а противоионы – **внешнюю обкладку ДЭС**.

В случае получения золя  $AgCl$  в избытке  $AgNO_3$  создается условие  $\mu_{Ag^+}^{(ж)} > \mu_{Ag^+}^{(T)}$  и будет происходить адсорбция ионов  $Ag^+$  с образованием положительно заряженных частиц золя. Тогда ионы  $Ag^+$  являются потенциалопределяющими, ионы  $NO_3^-$  – противоионами, ионы  $K^+$  – коионами. Потенциалопределяющими ионами могут быть не только ионы  $Ag^+$  и  $Cl^-$ , входящие в состав кристаллической решетки, но и изоморфные с ними ионы ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $CNS^-$ ). В общем случае потенциалопределяющим ионом может быть ион, образующий с одним из ионов кристаллической решетки труднорастворимое соединение. В образовании ДЭС всегда участвует пара сопряженных ионов ( $Ag^+$  и  $Cl^-$ ,  $Ba^{2+}$

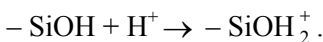
и  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ag}^+$  и  $\Gamma^-$  и т.д.), определяющих заряд и потенциал поверхности.

Потенциалоопределяющие ионы прочно связаны с твердой поверхностью (химическая связь), противоионы могут быть любыми по своей природе и обеспечивают электронейтральность системы.

Рассмотрим второй механизм образования ДЭС в результате **диссоциации** поверхностных молекул твердой фазы. Удобным примером может служить кварц (кремнезем). На решетках силикатного типа возможна хемосорбция воды с образованием на поверхности силанольных групп  $\text{SiOH}$  с последующей их диссоциацией.



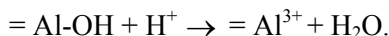
Указанная диссоциация по кислотному типу максимально проявляется в интервале  $\text{pH} = 5-8$ . При смещении  $\text{pH}$  в кислую область ( $\text{pH} < 5$ ) возможно образование положительно заряженных групп по схеме:



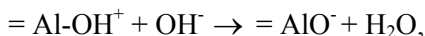
В области  $\text{pH} = 2$  число  $-\text{SiO}^-$  и  $-\text{SiOH}_2^+$  групп будет одинаковым, что соответствует изoeлектрической точке (ИЭТ) кварца и характеризуется условием  $\Delta\mu_{\text{III}} = 0$ . Потенциалоопределяющими ионами являются  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионы, влияющие на степень диссоциации  $\text{SiOH}$ -групп, и их активность ( $a$ ) в растворе будет определяться ионным произведением  $\text{H}_2\text{O}$  ( $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$ ).

Образование ДЭС по второму механизму характерно для частиц кислотно-основного характера – гидроксиды  $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ,

белки и т.д. Для них изменение рН приводит к перемене знака заряда с отрицательного на положительный (и наоборот) с переходом через ИЭТ. Так, частицы гидрооксида алюминия приобретают положительный заряд в кислой среде в результате диссоциации:



В щелочной среде диссоциация протекает по схеме:



и частицы заряжаются отрицательно.

Заряд ДЭС определяется избыточным количеством ионов одного знака в структурной геометрической единице. В зависимости от выбранной единицы измерения различают объемную, поверхностную или линейную плотность заряда.

Какова должна быть плотность поверхностного заряда ( $\eta_0$ ) для обеспечения наблюдающихся в опытах граничных скачков потенциала ( $\approx 1\text{В}$ ), все ли поверхностные атомы или молекулы должны быть ионизированы? Рассмотрим расчет Гэрни. Им была использована формула для плоского конденсатора:

$$\eta_0 = C\varphi_0 = \frac{\varepsilon}{4\pi\delta} \varphi_0, \quad (7.13)$$

где  $C$  – емкость конденсатора.

Величину диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon$ ) Гэрни принимает равной единице для ионов в двойном слое, разность потенциалов  $\varphi_0 = 1\text{В}$  и толщину двойного слоя  $\delta = 2 \cdot 10^{-8}\text{см}$ . Тогда для числа зарядов (в электростатических единицах – э.е.) получим:

$$\eta_0 = \frac{1}{4.3,14 \cdot 2 \cdot 10^{-8} \cdot 4,77 \cdot 10^{-10} \cdot 300} \cong 3 \cdot 10^{13},$$

$[4,77 \cdot 10^{-10}$  – заряд электрона в э.е.].

Таким образом, плотность заряда равна величине порядка  $10^{13}$ . Известно, что среднее число атомов в решетке твердого тела, находящихся в пограничном одноатомном слое, оценивается величиной  $\approx 10^{15}$  на  $1\text{см}^2$ . Отсюда видно, что достаточно наличия относительно небольшого количества рассеянных по поверхности зарядов – ионов по сравнению со всем числом атомов, чтобы получить разности потенциалов в двойном слое, наблюдаемые на опыте. Величина, найденная Гэрни, по порядку величины совпадает с данными других методов расчета (Фрумкин А.Н.).

### 7.6. Ионообменная адсорбция

Следствием возникновения ДЭС на границе раздела фаз является обмен ионов внешней обкладки двойного слоя на эквивалентное количество ионов того же знака из раствора.

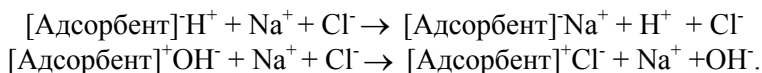
Практически все твердые тела имеют заряженные центры, и поэтому ионный обмен протекает на любой твердой поверхности. Обменная способность (поглощающая способность адсорбента) зависит от плотности поверхностного заряда твердых частиц. Типичные неполярные адсорбенты (уголь, сажа, графит, тефлон и т.д.) образуют поверхностные заряженные группы при взаимодействии с кислородом воздуха, воды или адсорбируют потенциалопределяющие ионы из раствора.

В практическом плане наибольший интерес представляют *иониты* на основе жесткой высокомолекулярной сетки (матрицы), содержащей фиксированные заряженные группы одного знака. В порах сетки распространяется раствор с подвижными противоионами. Для ионита с фиксированной сульфогруппой можно записать:  $R(\text{SO}_3^-)_n + n\text{H}^+$ , где R – сетка (матрица). Такой ионит обменивает ион  $\text{H}^+$  на катионы раствора и называется *катионитом*. Сульфогруппа обладает высокой диссоциирующей способностью и соответственно ионит относится к классу *сильнокислотных катионитов*. Иониты с фиксированной карбоксильной группой  $\text{COOH}$  классифицируются как *слабокислотный катионит*.

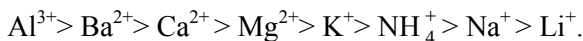
Высокомолекулярная сетка ионита может содержать группы с основными свойствами типа amino- и пиридиниевых групп,

для которых можно записать диссоциацию по типу  $R(NH_3^+)_n + nOH^-$ . Для таких ионитов характерен обмен анионов и их называют *анионитами*. В зависимости от диссоциирующей способности фиксированных групп аниониты подразделяются на *слабоосновные* и *сильноосновные* иониты.

Обменную адсорбцию для катионитов и анионитов в общем виде можно изобразить следующими схемами:



С ростом заряда иона и соответственно кулоновского взаимодействия с поверхностью адсорбента катионы по адсорбционной способности располагаются в ряд:



В указанном ряду положение ионов  $H^+$  зависит от типа функциональной группы катионита. В случае слабокислотных (карбоксильная группа) катионитов ионы  $H^+$  прочно связаны  $COO^-$  группой и располагается перед  $Al^{3+}$ . В сильнокислотных катионитах ионы  $H^+$  слабо связаны с хорошо диссоциирующими фиксированными группами типа  $RSO_3^-$  и поэтому находятся в конце вышеприведенного ряда.

Таковыми же особыми свойствами обладают ионы  $OH^-$ . В случае слабоосновных ионитов ион  $OH^-$  находится в начале ряда перед 3 и 2 зарядными анионами, в случае сильноосновных – в конце.

Б.П. Никольский предложил уравнение, количественно характеризующее обмен ионов 1 и 2 на твердой поверхности:

$$\frac{X_1^{1/z_1}}{X_2^{1/z_2}} = K \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}}, \quad (7.14)$$

где  $X_i$  – поглощенное количество;  $z_i$  – заряд ионов 1 и 2 с одинаковым знаком заряда;  $K$  – константа обмена (равновесия);  $a_i$  – активность ионов 1 и 2 в равновесном растворе.

Уравнение Никольского подтверждено экспериментально и находит широкое применение в практике ионного обмена. Способность адсорбентов к ионному обмену характеризуют *емкостью обмена*, которая выражается числом г-экв. ионов, поглощенных 1 кг адсорбента. На практике емкость обмена часто зависит от pH среды, концентрации и состава среды, типа ионов. Вводят *условную емкость обмена*, определенную в стандартных условиях (определяют по отношению к 0,1 н раствору NaOH для катионитов и 0,1 н раствору HCl для анионитов). В почвоведении емкость обмена измеряют при pH = 6,5, используя 0,1 н растворы BaCl<sub>2</sub> (обменный ион Ba<sup>2+</sup>). Кроме синтетических ионитов существует много природных неорганических ионитов – глины (монтмориллонит), гидрослюда, цеолит и др.

Для ионообменной адсорбции характерны ряд особенностей. При обменной адсорбции изменяется pH среды, когда адсорбент обменивает ионы H<sup>+</sup> (OH<sup>-</sup>) на другие ионы из раствора такого же знака заряда. Обменная адсорбция специфична, т.к. обмениваются определенные ионы. Вид обмениваемого иона определяется знаком заряда поверхности адсорбента – в ионном обмене участвуют противоионы.

В случае пористых адсорбентов ионный обмен протекает медленно, т.к. для диффузии ионов раствора в глубь пор адсорбента и последующего обмена требуется определенное время. Обменная адсорбция не всегда обратима, т.к. некоторые типы функциональных групп с высокочarged ионами могут образовать (нерастворимый) недиссоциируемый комплекс. Иониты, обладающие высокой специфичностью к некоторым ионам, находят широкое применение и в разработке способов их получения уделяют большое внимание.

Ионный обмен в производственных масштабах используют для опреснения и умягчения воды. Обессоливание воды для применения в пищевых целях проводят путем пропускания воды сначала через катионит в H<sup>+</sup>-форме, затем через анионит в OH<sup>-</sup>-форме. При этом происходит последовательное поглощение Na<sup>+</sup>-, а затем Cl<sup>-</sup>-ионов.

Для умягчения (удаления Ca<sup>2+</sup>- и Mg<sup>2+</sup>-ионов) воды используют катионит в Na<sup>+</sup>-форме. Ионы Ca<sup>2+</sup>- или Mg<sup>2+</sup> удаляются из воды в результате обмена на ионы Na<sup>+</sup>.



Использованные иониты можно регенерировать путем обработки катионитов кислотой, а анионитов – щелочью. Обычно промышленные иониты отличаются высокой устойчивостью к химическим реагентам, в том числе кислотам и щелочам. Для ионитов характерна механическая прочность, и они выдерживают многократные регенерационные циклы.

Процессы ионного обмена имеют большое значение в земледелии. Различные типы почв отличаются по величине обменной емкости, которая характеризует агротехническую ценность почв. Однако при этом важен и тип обмениваемого иона. Так, для чернозема обменная емкость составляет 0,6-0,8 экв/кг, для торфа – 0,8-1,0 экв/кг, но чернозем выделяет ионы  $\text{Ca}^{2+}$  - и  $\text{Mg}^{2+}$ , а торфяной комплекс содержит в основном ионы  $\text{H}^+$ . Ион водорода не способствует росту растений, т.к. растения сами его вырабатывают в процессе жизнедеятельности.

Ионный обмен используется для очистки сточных вод, улавливания радиоактивных элементов и других ценных элементов.

### **Вопросы для контроля**

1. Чем обусловлены специфические особенности поверхностных слоев?
2. Между какими свойствами поверхностного слоя устанавливают связь электрокинетические явления?
3. Какова причина возникновения ДЭС на границе раздела фаз?
4. Каким параметром выражают условия равновесия в дисперсной системе в результате образования ДЭС?
5. В чем различие ионов внутренней и внешней обкладок двойного электрического слоя?
6. Какие ионы ДЭС участвуют в ионообменной адсорбции?

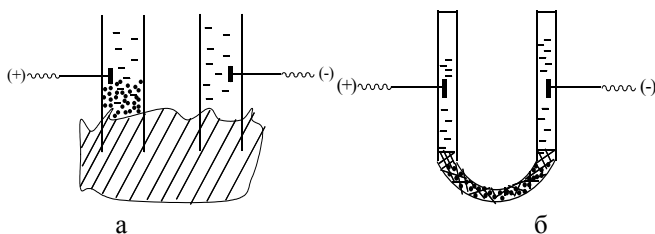
## Глава VIII

# ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ. ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

### 8.1. Электрокинетические явления

**Электрокинетические явления** – это явления, возникающие при наложении электрического поля на дисперсные системы и в результате перемещения частиц дисперсной фазы (под действием гравитационного поля) или дисперсионной среды (под действием механической силы).

Профессором Московского университета Рейсом Ф.Ф. в 1808 году было открыто два явления: **электрофорез** и **электроосмос**. Заполненные водой стеклянные трубки с электродами были помещены во влажную глину. При наложении разности потенциалов к электродам в анодном пространстве наблюдалось помутнение воды в результате движения частиц глины. Движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле получило название **электрофореза** (рисунок 8.1 а).



**Рис. 8.1.** Схема электрофореза (а) и электроосмоса (б)

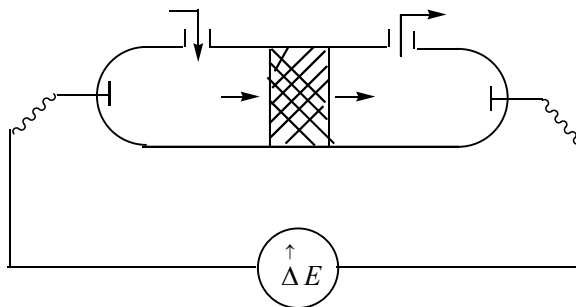
В другом опыте Рейс заполнил нижнюю часть U-образной трубки частицами кварца (рисунок 8.1 б). В оба колена трубки

были впаяны электроды. При наложении разности потенциалов наблюдался перенос жидкости (воды, водных растворов) из анодного в катодное пространство. Уровень поднятия жидкости в катодном пространстве зависит от величины приложенного напряжения. При величине 100 В разность уровней в анодном и катодном пространстве может достигнуть 20 см. Явление переноса жидкости к одному из электродов при наложении разности потенциалов называется *электроосмосом*.

В явлениях электрофореза и электроосмоса наблюдается движение фаз относительно друг друга: при электрофорезе – твердой относительно жидкой, при электроосмосе – жидкой относительно твердой. Под действием электрического поля возможно движение только высокодисперсных частиц, образующих устойчивую взвесь.

Явление электроосмоса наблюдается как в капиллярно-пористых телах (насыпные диафрагмы из порошка, твердые тела, пронизанные порами, мембраны), одиночных капиллярах, так и на открытой поверхности, например, стекла. Стекло может быть заменено любым другим диэлектриком.

В 1859 году Квинке было открыто явление возникновения разности потенциала при протекании жидкости через капиллярно-пористую систему под действием приложенного давления (рисунок 8.2). Указанное явление получило название *потенциала течения* и, по сути, оно противоположно электроосмосу.



**Рис. 8.2.** Схема возникновения потенциала течения в капиллярно-пористой системе

Для возникновения потенциала течения необходимым и достаточным является наличие твердой поверхности, пленки жидкости на ней и механического перемещения этой пленки относительно поверхности.

В 1878 году Дорном было обнаружено явление противоположное электрофорезу. При оседании частиц кварца в неподвижной воде зарегистрирована разность потенциалов между электродами, расположенными на разной высоте (рисунок 8.3). Это явление названо *потенциалом оседания*, а также *эффектом Дорна*. Этот эффект наблюдается и при центрифугировании высокодисперсных систем.

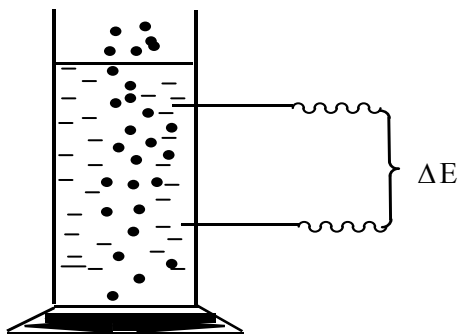


Рис. 8.3. Схема возникновения потенциала оседания

Во всех электрокинетических явлениях проявляется связь электрического поля и относительного движения фаз (кинетика). При электрофорезе и электроосмосе электрическое поле вызывает движение фаз. В явлениях потенциала течения и оседания механическое движение фаз приводит к возникновению разности потенциалов (электрического поля). Относительное перемещение дисперсной фазы и дисперсионной среды происходит по *границе скольжения*. При этом для проявления электрокинетических явлений необходимо пространственное распределение заряда по обе стороны от границы скольжения. Для описания механизма электрокинетических явлений необходимо рассмотреть структуру двойного электрического слоя.

## 8.2. Теории строения двойного электрического слоя

Теория строения ДЭС должна объяснить пространственное распределение противоионов относительно заряженной поверхности дисперсных частиц. А также получить уравнения, связывающие межфазный скачок потенциала с величиной поверхностного заряда ( $\eta_0$ ), и зависимость потенциала от расстояния от поверхности в глубь жидкой фазы. При разработке моделей двойной слой представляют плоским, так как радиус кривизны много больше толщины ( $\delta$ ) ДЭС.

### *Теория Гельмгольца – Перрена*

Первая количественная связь поверхностного заряда и межфазного скачка потенциала была дана Гельмгольцем в 1879 году. Гельмгольц рассматривал ДЭС как плоский конденсатор, внешняя обкладка (2) которого расположена в жидкости параллельно поверхности (1) на расстоянии молекулярного порядка от нее. Потенциал  $\varphi$  уменьшается линейно с расстоянием  $x$  от поверхности в соответствии с теорией плоского конденсатора (рисунок 8.4). Связь  $\eta_0$  и  $\varphi_0$  выражается уравнением (7.13) для плоского конденсатора. В теории Гельмгольца учитывается только электростатическое взаимодействие между «обкладками» двойного электрического слоя. При этом толщина ДЭС приближается к молекулярным размерам. Если принять строение ДЭС по Гельмгольцу, то электрокинетические явления не должны наблюдаться, так как из гидродинамики установлено, что граница скольжения твердой и жидкой фаз относительно друг друга находится в жидкой фазе на некотором расстоянии, большем молекулярных размеров, от поверхности частицы. При таких условиях ДЭС остается «прилипшим» к твердой поверхности, и в жидкой фазе нет избытка противоионов, что исключает проявление электрокинетических явлений.

В движение жидкости относительно твердой поверхности вовлекается не весь двойной слой, а только его некоторая часть. Поэтому часть межфазного скачка потенциала, приходящаяся на границу скольжения называется *электрокинетическим потен-*

циалом (или дзета ( $\zeta$ )-потенциалом). Из теории Гельмгольца вытекает, что  $\zeta$ -потенциал равен межфазному скачку потенциала. Этот факт не соответствует действительности: опыты показали, что электрокинетический потенциал меньше межфазного.

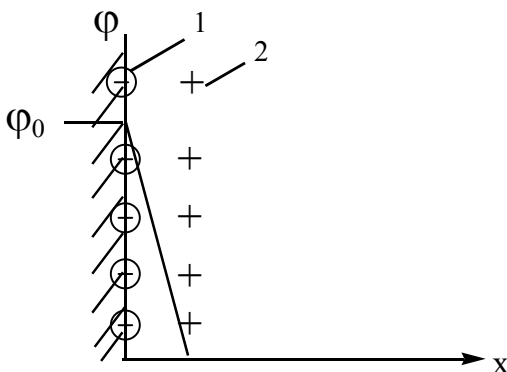
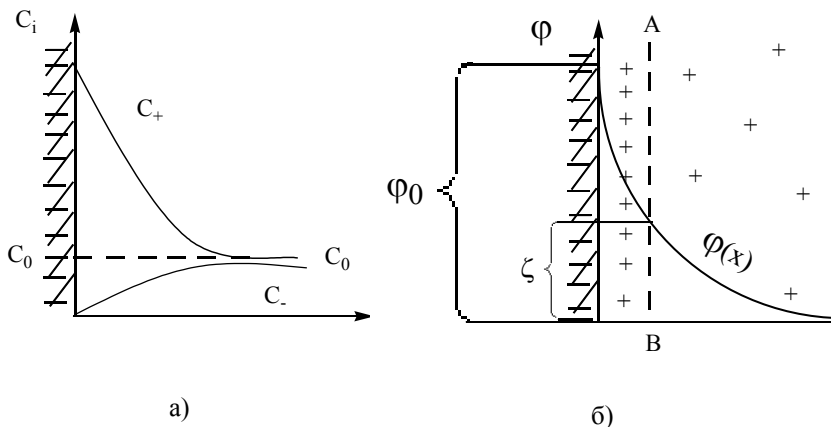


Рис. 8.4. Схема ДЭС по Гельмгольцу

### **Теория Гуи – Чэпмена(1910, 1913 гг.) и Штерна**

По теории Гуи – Чэпменапротивоионы удерживаются у поверхности коллоидной частицы электростатическим притяжением, но в то же самое время тепловое движение этих ионов стремится выравнять концентрацию в поверхностном слое и объеме. С удалением от межфазной границы рассеивание противоионов двойного слоя усиливается. Устанавливается равновесное распределение и противоионы располагаются в поверхностном слое с убывающей плотностью по мере удаления в глубь раствора, аналогично распределению плотности газов в атмосфере. Слой противоионов называется **диффузным**, тем самым подчеркивая, что причиной пространственной размытости ионов является **диффузия** (рисунок 8.5).

С другой стороны, коионы отталкиваются от твердой фазы электрическими силами и по мере удаления в глубь жидкой фазы их концентрация возрастает. Распределение противоионов и коионов представлено схематически на рисунке 8.5 а.



**Рис. 8.5.** Модель ДЭС по Гуи – Чэпмену: а – распределение противоионов и коионов; б – распределение потенциала

В соответствии с распределением противоионов, потенциал с расстоянием изменяется по кривой (рисунок 8.5 б) и точка пересечения кривой с границей скольжения АВ соответствует величине электрокинетического потенциала.  $\zeta$ -потенциал по модели Гуи является частью межфазного скачка потенциала  $\varphi_0$ . Граница скольжения отделяет неподвижную, связанную с твердой поверхностью, часть жидкой фазы от остальной ее части, где происходит смещение.

Диффузный ДЭС по модели Гуи – Чэпмена определяется тепловым движением противоионов. При температуре абсолютного нуля все противоионы будут притянуты электрическими силами к твердой поверхности и ДЭС будет представлять плоский конденсатор Гельмгольца.

На основании закона Больцмана для концентрации ионов вблизи поверхности и уравнения Пуассона, связывающего потенциал с зарядом, Гуи получено уравнение, связывающее плотность поверхностного заряда ( $\eta_0$ ), потенциал ( $\varphi$ ) и концентрацию электролита (с) в растворе. Ионы в теории Гуи – Чэпмена рассматриваются как точечные заряды, причем предполагается, что они могут приближаться к поверхности на любые сколь

угодно малые расстояния. Такое чрезмерное упрощение привело к тому, что некоторые экспериментально измеренные величины, в частности емкость ДЭС, давали большое расхождение с теорией.

На необходимость учета размера ионов и их специфической адсорбции указал Штерн. Рассмотрим более подробно его теорию, которая используется в большинстве современных работ и позволяет количественно интерпретировать большой экспериментальный материал в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов. Можно сказать, что теория Штерна представляет теорию Гуи в модифицированной форме.

Учет размера ионов предопределяет, что ионы не могут подойти к поверхности частицы на расстояние, меньше чем несколько ангстрем (или меньше чем радиус иона). Поэтому внешнюю обкладку ДС можно разделить на два слоя: плотный или адсорбционный слой ионов, приближенных вплотную к поверхности, и диффузный. Толщину плотного слоя определяют как расстояние от поверхности (точнее от центра ионов внутренней обкладки) до плоскости, проходящей через центры ближайших к поверхности противоионов. Эту плоскость называют *плоскостью наибольшего приближения* (рисунков 8.6).

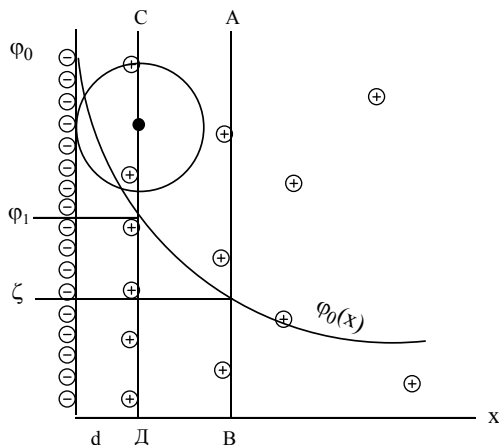
Модель Штерна позволяет проводить различие между межафазным скачком потенциала ( $\varphi_0$ ) и потенциалом плоскости наибольшего приближения ( $\varphi_1$ ). Плотный слой формируется за счет электростатических и адсорбционных сил. В плотной части ДС падение потенциала имеет линейный характер, а в диффузной части существует объемный заряд и изменение потенциала с расстоянием ( $x$ ) выражается кривой.

Рассмотрим вывод уравнений для ДЭС Гуи, модифицированный Штерном. Условие электронейтральности ДЭС записывается в виде:

$$\eta_0 = - \int_d^{\infty} \rho \, dx, \quad (8.1)$$



где  $\eta_0$  – поверхностная плотность заряда внутренней обкладки;  
 $\rho$  – объемная плотность заряда противоположного знака в растворе.



**Рис. 8.6.** Распределение зарядов и потенциалов, соответствующее модели ДЭС Гуи – Чэпмена – Штерна:  
 СД – плоскость наибольшего приближения ионов; АВ – плоскость скольжения фаз относительно друг друга;  $\varphi$  – потенциал поверхности;  $\varphi_1$  – потенциал плоскости наибольшего приближения;  $\zeta$  – электрокинетический потенциал

Граничные условия:  $\varphi = \varphi_0$  при  $x = 0$ ,  $\varphi = \varphi_1$  при  $x = d$ ,  
 $\varphi = 0$  при  $x = \infty$ .

Объемная плотность заряда ( $\rho$ ) равна

$$\rho = \sum_i z_i F c_i. \quad (8.2)$$

Свободный заряд складывается из избытка противоионов и недостатка коионов. Заряд в каждой точке фактически равен разности концентраций ( $c_i$ ) противоионов и коионов (умножен-

ных на  $z_i F$  – коэффициент перехода от «химических» единиц к «электрическим»).

Концентрация  $c_i$  определяется соотношением Больцмана:

$$c_i = c_0 e^{-\frac{z_i F \varphi}{RT}}, \quad (8.3)$$

где  $c_0$  – концентрация в объеме раствора.

Связь между  $\rho$  и  $\varphi$  дает уравнение Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon}, \quad (8.4)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость.

Рассматривают плоский ДЭС и тогда выражение (8.4) записывают в следующем виде:

$$\nabla^2 \varphi = d^2 \varphi / dx^2 = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon}. \quad (8.5)$$

Для плоского ДЭС принимают непрерывное распределение заряда во внешней обкладке, хотя на самом деле он дискретен (образован отдельными ионами).

Из уравнений 8.2, 8.3 и 8.4, исключив неизвестные  $c_i$  и  $\rho$ , получаем:

$$d^2 \varphi / dx^2 = -\frac{4\pi F}{\varepsilon} \sum z_i c_\infty e^{-\frac{z_i F \varphi}{RT}}. \quad (8.6)$$

Это уравнение Пуассона – Больцмана.

Первое интегрирование проводят при граничных условиях  $x=\infty$ ,  $\varphi=0$ ,  $d\varphi/dx=0$ . Умножая обе части уравнения на  $2 d\varphi/dx$ , получим:

$$2 d\varphi/dx \cdot d^2 \varphi / dx^2 = -\frac{8\pi F}{\varepsilon} \sum_i z_i c_\infty e^{-\frac{z_i F \varphi}{RT}} \cdot d\varphi/dx, \quad (8.7)$$

$$(d\varphi/dx)^2 = \frac{8\pi RT}{\varepsilon} \sum_i c_{\infty} (e^{\frac{-z_i F \varphi}{RT}} - 1). \quad (8.8)$$

Для случая бинарного симметричного электролита выражение (8.8) упрощается:

$$(d\varphi/dx)^2 = \frac{8\pi RT}{\varepsilon} c (e^{\frac{zF\varphi}{RT}} + e^{\frac{-zF\varphi}{RT}} - 2). \quad (8.9)$$

Или, извлекая корень, получим зависимость  $\varphi$  от  $x$  (при  $x > d$ )

$$d\varphi/dx = -\sqrt{\frac{8\pi RTc}{\varepsilon}} (e^{\frac{zF\varphi}{2RT}} - e^{\frac{-zF\varphi}{2RT}}). \quad (8.10)$$

Извлечение корня дает два решения с разными знаками, но по физическому смыслу выбирается решение с отрицательным знаком (т.к., если  $\varphi > 0, d\varphi/dx < 0$ , если  $\varphi < 0, d\varphi/dx > 0$ ).

В настоящее время потенциал часто выражают через безразмерные величины:

$$u = \frac{zF\varphi}{RT} \quad \gamma = \frac{zF\varphi}{2RT}.$$

Тогда

$$d\varphi/dx = -\sqrt{\frac{8\pi RTc}{\varepsilon}} (e^{\gamma} - e^{-\gamma}). \quad (8.11)$$

Из уравнений 8.1, 8.5 и 8.11 можно получить связь между поверхностным зарядом  $\eta_0$  и потенциалом  $\varphi$ :

$$\eta_0 = -\int_d^{\infty} \rho dx = \int_d^{\infty} \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot d^2\varphi/dx^2 \cdot dx = -\frac{\varepsilon}{4\pi} (d\varphi/dx)_{x=d}. \quad (8.12)$$

Однако при  $x = d$   $\varphi = \varphi_1$ , учитывая это и подставляя значение из (11), получим:

$$\eta_0 = -\sqrt{\frac{\varepsilon RTc}{2\pi}} (e^{\gamma_1} - e^{-\gamma_1}), \quad (8.13)$$

где  $\gamma_1 = zF\varphi_1 / 2RT$ .

Уравнение (8.13) (уравнение Гуи) учитывает только электростатическое взаимодействие противоионов с ионами внутренней обкладки ДЭС. Однако в случае многовалентных ионов, ионов красителей, ПАВ большую роль играет специфическая адсорбция этих ионов, на что указал в своих работах Штерн.

По Штерну, поверхностный заряд  $\eta_0$  можно представить как

$$\eta_0 = \eta_1 + \eta_2, \quad (8.14)$$

где  $\eta_1$  – заряд плотной части ДЭС, где противоионы удерживаются как электростатическими, так и адсорбционными силами.

Величина  $\eta_2$  определяет заряд диффузной части ДЭС и его величина определяется уравнением Гуи – уравнением (8.13).

Для вычисления  $\eta_1$  Штерн записывает соотношение:

$$\eta_1 = z(n_+ - n_-), \quad (8.15)$$

где  $z$  – заряд отдельного иона;  $n_+$  и  $n_-$  – число положительных и отрицательных ионов, адсорбированных на  $1 \text{ см}^2$  поверхности.

Штерн вывел уравнение для величины  $\eta_1$  исходя из принципов теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Однако

взаимное отталкивание адсорбированных одноименно заряженных противоионов делает образование монослоя маловероятным и затрудняет оценку величины адсорбции ( $\Gamma$ ). Поэтому на основании Больцмановского распределения получено упрощенное уравнение Штерна для концентрации адсорбированных ионов:

$$c_+ = c_0 e^{\frac{\Phi_+ + z_+ F \varphi_1}{RT}} \quad c_- = c_0 e^{\frac{\Phi_- - z_- F \varphi_1}{RT}}. \quad (8.16)$$

И далее

$$\eta_1 = 2dzF(c_+ - c_-), \quad (8.17)$$

где  $\Phi_+, \Phi_-$  – адсорбционные потенциалы противоионов и коионов;  $2d$  – объем  $1\text{см}^2$  плотного слоя.

С учетом уравнений (8.13, 8.16, 8.17) для поверхностного заряда  $\eta_0$  получаем выражение:

$$\eta_0 = 2dzF \left( c \left( e^{\frac{\Phi_+ + z_+ F \varphi_1}{RT}} - e^{\frac{\Phi_- - z_- F \varphi_1}{RT}} \right) + \sqrt{\frac{\varepsilon RT c}{2\pi}} \left( e^{\frac{z_+ F \varphi_1}{2RT}} - e^{\frac{z_- F \varphi_1}{2RT}} \right) \right). \quad (8.18)$$

Следует отметить, что ионы плотного слоя учитываются дважды, поскольку в диффузный слой Гуи входят все противоины, за исключением специфически адсорбированных. Поэтому при  $\Phi \rightarrow 0$  используют уравнение (8.13).

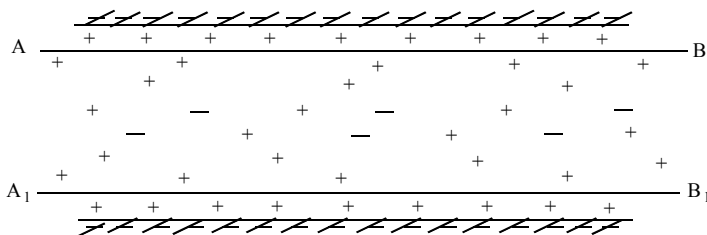
Современное развитие теории ДЭС направлено, в основном, на создание еще более сложных моделей, включающих диффузное распределение заряда и потенциала в приповерхностном слое твердой фазы. Для ионных кристаллов это связано с изменением энергии образования дефектов у поверхности, для высокополимерных ионитов с адсорбцией ионов в матрице, постепенно уменьшающейся в глубь фазы ионита; для оксидов и гидрооксидов – с адсорбцией ионов в пористом слое.

### 8.3. Механизм электрокинетических явлений

#### *Электроосмос*

Электроосмос является одним из наиболее изученных как в теоретическом, так и в экспериментальном отношении, явлений и которое наиболее просто позволяет определить знак заряда и величину  $\zeta$ -потенциала.

Рассмотрим механизм электроосмотического переноса жидкости. Представим капилляр, стенки которого заряжены отрицательно. Ионы диффузной части ДЭС при наложении внешней разности потенциалов будут двигаться к отрицательному электроду.



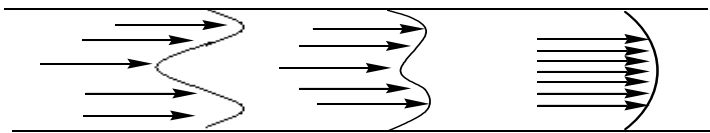
Центральная часть в капилляре остается неподвижной, так же как и плотная часть внешней обкладки ДЭС.

Так как в центре капилляра, вдали от стенки, ионы обоих знаков находятся в одинаковых количествах в объеме, то при наложении электрического поля они равномерно движутся в обе стороны со скоростями, соответствующими их заряду. Таким образом, около стенок капилляра создается направленный поток избытка ионов, который впоследствии будет увлекать за собой остальную часть жидкости.

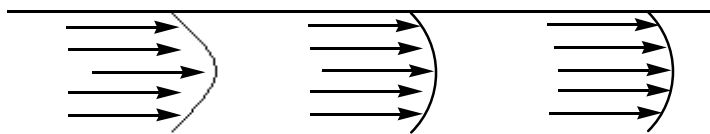
Отсюда следует, что чем больше ионов одного знака заряда находится в диффузной части ДЭС (следовательно, чем больше  $\zeta$ -потенциал), тем больше будет скорость перемещения жидкости при наложении соответствующей разности потенциалов. Все это свидетельствует о том, что должна существовать связь между величиной  $\zeta$ -потенциала и количеством перенесенной жидкости. Такое представление послужило основой для количе-

ственного определения величины  $\zeta$ -потенциала. Доказательством верности такого предположения служит тот факт, что в ИЭТ, которая отвечает такому состоянию, когда число ионов противоположного знака одинаково и ДЭС исчезает, отсутствует электроосмотический перенос жидкости.

Распределение линейных скоростей движения жидкости во времени до установления стационарного состояния можно представить следующей схемой:



Для сравнения можно рассмотреть распределение скоростей по сечению капилляра при течении жидкости под давлением:

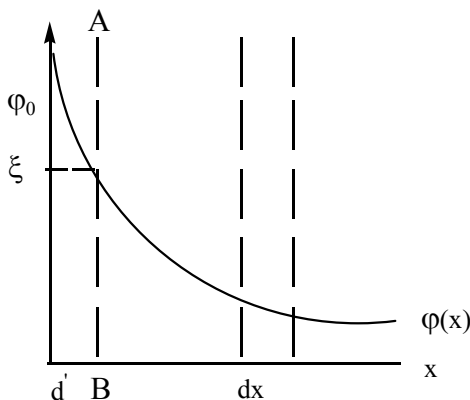


Таким образом, из представленных схем видно, что в случае электроосмоса при наложении электрического поля максимальная скорость движения жидкости по периферии – вблизи стенок, минимальная в центре капилляра. С течением времени происходит выравнивание скоростей. При течении под давлением сказывается трение на стенке и по периферии скорости ниже, чем в центре капилляра.

Механизм перемещения жидкости при электроосмосе очень своеобразен и трудно найти аналогичные процессы. Моделью, воспроизводящей механизм электроосмотического переноса, может служить следующая схема: прямоугольная щель, образованная двумя подвижными лентами, помещенными в раствор.

Движение жидкости внутри этой щели будет аналогичен электроосмотическому переносу.

Выведем уравнение, связывающее  $\zeta$ -потенциал и скорость электроосмотического переноса жидкости. Для этого рассмотрим бесконечно тонкий слой жидкости  $dx$ , движущийся параллельно плоскости скольжения под действием внешнего поля напряженностью ( $H$ ) (рисунок 8.9).



**Рис. 8.9.** Схема для связи  $\zeta$ -потенциала и скорости движения жидкости

Электрическая сила, действующая на каждый ион, согласно закону Ньютона будет уравниваться силой трения. В стационарном состоянии и ламинарном режиме слой жидкости будет двигаться с постоянной скоростью:

$$H\rho dx = \eta (du/dx)_{x+dx} - \eta (du/dx)_x = \eta (d^2u/dx^2)dx, \quad (8.19)$$

где  $\rho$  – объемная плотность заряда,  $\eta$  – коэффициент вязкости,  $u$  – линейная скорость движения жидкости.

В уравнении (8.19) член слева представляет электрическую силу, а справа – выражает силу трения.

Исходя из того, что распределение заряда и  $d\phi/dx$  в ДЭС в направлении, нормальном к границе скольжения, предполагает-



ся неизменным при наложении внешнего тангенциального поля, и, учитывая уравнение Пуассона, получим:

$$\frac{H\varepsilon}{4\pi} \cdot d^2 \varphi / dx^2 = \eta d^2 u / dx^2 . \quad (8.20)$$

Интегрируем уравнение (8.20) при условиях:

$$x=d^1 \varphi = \zeta , u = 0 ; \quad x = \infty \quad \varphi = 0 , u = u_{\infty} , du/dx = 0 \quad d\varphi/dx=0.$$

и находим:

$$\frac{H\varepsilon}{4\pi} \zeta = \eta u_{\infty} \zeta = \frac{4\pi u_{\infty}}{\varepsilon H} . \quad (8.21)$$

В случае капиллярно-пористых тел точные значения ( $H$ ) и линейной скорости ( $u$ ) обычно не известны, вследствие извилистости и сложности структуры пор. Поэтому удобнее пользоваться объемной скоростью течения жидкости ( $V_{\infty}$ ) и силой тока (I). Для этого используем закон Ома:

$$I = \frac{E}{R} \quad R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{A} \quad H = \frac{E}{l} \quad V_{\infty} = u_{\infty} \cdot A ,$$

где  $R$  – сопротивление,  $\chi$  – удельная электропроводность,  $l$  и  $A$  – длина и площадь сечения пор.

Отсюда

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\chi V}{\varepsilon I} . \quad (8.22)$$

Уравнение (8.22) не содержит величин, характеризующих параметры капилляра; все величины, входящие в правую часть уравнения, измеримы на опыте. Уравнение (8.22) представляет собой *уравнение Гельмгольца – Смолуховского*.

Однако, следует отметить, что соотношение между  $\zeta$ -потенциалом и количеством перенесенной жидкости соблюдается в известных пределах размеров сечения капиллярной системы. В капиллярах (трубках) большого сечения (см, мм) вклад ионов ДЭС будет незначительным и недостаточным для создания стационарного потока жидкости по всему сечению и длине трубки. С другой стороны, когда радиус капилляров соизмерим с толщиной ДЭС (пример мембран коллоидных, желатиновых в разбавленных растворах электролитов), пористая система практически переходит в почти сплошное твердое тело и электроосмотический перенос падает до нуля.

Электроосмос находит широкое применение для удаления жидкости из гидротехнических сооружений из грунта (плотины, дамбы). При этом из двух металлических электродов, помещенных в грунт катод обязательно должен иметь отверстия (перфорированный электрод). Под действием электрического поля вода движется к катоду и через отверстия стекает в отстойник, откуда удаляется откачиванием. Этот метод используют для осушки при прокладке транспортных магистралей, заболоченных участков местности, различных осадков, торфа, бревен (топляков). Подключая ковш экскаватора к катоду, устраняют прилипание грунта к его стенкам. При прохождении электрического тока через грунт вода перемещается к стенкам ковша и образует «водяную смазку».

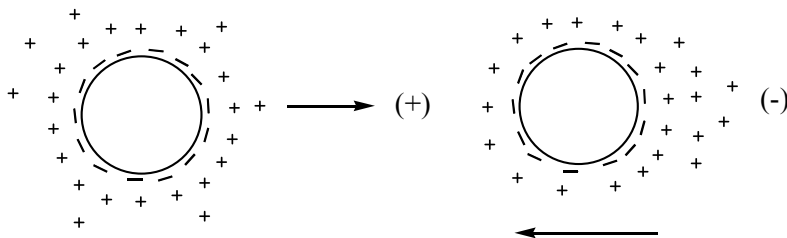
На кафедре коллоидной химии Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ) показали возможность осушки стен сырых зданий. При этом электроосмотический поток жидкости направляют против восходящего капиллярного поднятия жидкости.

Одним из направлений применения электроосмоса, разрабатываемых на этой кафедре, является вытеснение нефти из пластов водой (вторичная добыча нефти). Разработка теории совместного электроосмоса двух жидкостей (нефти и воды) проводится в работах Тихомоловой К.П.

### ***Электрофорез***

Движение частицы обусловлено наличием на поверхности частиц определенного заряда. Так, отрицательно заряженная

частица вместе с плотным слоем внешней обкладки будет двигаться к положительному полюсу, а ионная атмосфера движется в противоположном направлении (рисунок 8.10).



**Рис. 8.10.** Схема электрофореза

Обычно плотность заряда на частицах достигает значительных величин. Казалось бы, что при таких плотностях заряда скорость движения частиц в электрическом поле должна быть большой. На самом же деле эти скорости невелики и по порядку величин совпадают со скоростями движения ионов. Так, например,

	$a$ , ммк	$u$ , м <sup>2</sup> /сВ
Суспензия кварца	500	$3 \cdot 10^{-8}$
Золь золота	40	$2,2 \cdot 10^{-8}$
Na <sup>+</sup>	0,2	$4,4 \cdot 10^{-8}$
K <sup>+</sup>	0,2	$6,7 \cdot 10^{-8}$

Это объясняется тем, что заряд частицы не является свободным, а скомпенсирован зарядом противоположного знака. При этом противоионы плотной части ДЭС перемещаются вместе с частицей, так как расстояние между ними очень мало, порядка  $10^{-7}$  см. Такая компенсация заряда сильно понижает эффективный заряд частицы и снижает скорость движения при электрофорезе. Соответствующий вклад в снижение скорости вносят и размеры частиц.

Электрическая сила, действующая на частицу, равна:

$$F_l = \eta_0 H, \quad (8.23)$$

где  $H$  – градиент потенциала внешнего поля, равный при расстоянии ( $l$ ) между электродами  $H = E/l$ .

При электрофорезе коллоидную частицу можно рассматривать как многовалентный ион аналогичный сферическому конденсатору. Заряд такого иона определяется соотношением

$$\eta_0 = 4\pi\epsilon\epsilon_0 a \zeta H = \epsilon \zeta / 4\pi\sigma. \quad (8.24)$$

Отсюда

$$F_1 = 4\pi\epsilon\epsilon_0 a \zeta H. \quad (8.25)$$

Электрической силе противодействует сила трения, определяемая уравнением Стокса:

$$F_2 = 6\pi\eta a u, \quad (8.26)$$

где  $u$  – электрофоретическая скорость (точнее скорость взаимного перемещения дисперсной фазы и дисперсионной среды).

В стационарном состоянии при равенстве сил  $F_1$  и  $F_2$ :

$$u = \frac{2\epsilon\epsilon_0 \zeta H}{3\eta}. \quad (8.27)$$

Чаще всего пользуются понятием **электрофоретическая подвижность** ( $\nu$ ), которая представляет скорость движения частицы в единичном электрическом поле ( $H = 1$ ):

$$\nu = \frac{u}{H}. \quad (8.28)$$

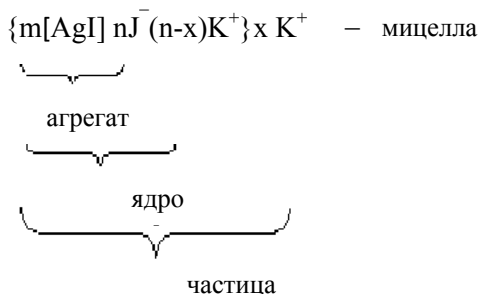
С учетом уравнения (8.28) для электрокинетического потенциала получаем соотношение:

$$\zeta = \frac{3\eta\nu}{2\epsilon\epsilon_0}. \quad (8.29)$$

Для шарообразных частиц коэффициент  $3/2$  приближается к 1 с возрастанием  $xa$ , где  $x$  – (толщина ионной атмосферы) величина обратная толщине диффузного слоя ( $\delta$ ).

Значения электрофоретической подвижности ( $\nu$ ), измеренные на опыте, составляют  $(0,1-5)10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ , что соответствует  $\zeta$ -потенциалу от 1,5 до 75 мВ.

Таким образом, из схемы электрофореза следует, что часть противоионов движется с частицей, а другая часть «отрывается» под действием электрического поля и движется в жидкости. На основании этого факта было предложено записывать «химическую формулу» **мицеллы** (частицы с ДЭС) золя. Например, для золя AgI, полученной в избытке KI, формула записывается в следующем виде:



В состав частицы входят противоионы  $(n-x)\text{K}^+$ , которые движутся вместе с частицей.  $x\text{K}^+$  – представляют внешнюю часть мицеллы и перемещаются со средой в направлении противоположном движению частицы. Поэтому при электрофорезе на величину электрофоретической подвижности оказывают влияние два эффекта: **эффект электрофоретического торможения** и **эффект релаксации**. Оба эти явления связаны с явлением поляризации двойного электрического слоя. Под действием электрического поля частица и жидкость движутся в противоположном направлении, при этом нарушается сферическая симметрия диффузного слоя – поляризация ДЭС. В этом случае частица будет представлять диполь (**эффект релаксации**), который уменьшает напряженность внешнего электрического поля и соответ-

ственно искажает величину  $\zeta$ -потенциала, рассчитанную по уравнению (8.29). Встречный поток противоионов препятствует движению частиц (*электрофоретическое торможение*) и снижает скорость движения частиц.

Раньше явление поляризации двойного слоя считалось только как эффектом, осложняющим изучение электрокинетических свойств. В последнее время в работах Духина и Шилова разработана теория поляризации двойного слоя частиц различной формы и показано, что в условиях разбавленных дисперсий служит методом изучения электрической структуры дисперсных частиц.

Электрофорез является одним из широко применяемых явлений. Одной из важных областей является разделение белков (аминокислот, антибиотиков, антител, ферментов и т.д.) с помощью электрофореза. Различные белки обладают различной подвижностью и после длительного электрофореза распределяются послойно, и оптическая система регистрирует это расслоение.

В медицине электрофорез используется для диагностики и контроля лечения. С помощью оптической системы получают *электрофореграмму* плазмы крови, которая представляет кривую с различными по высоте пиками. Площадь под пиками соответствует содержанию различных белков в крови. Для абсолютно здоровых людей электрофореграмма одинакова, каждой болезни соответствует определенное изменение содержания белков. Приближение электрофореграммы к норме после лекарственной терапии свидетельствует об эффективности лечения. Методом электрофореза производят доставку лекарств к пораженному участку тела (местное лечение), и при этом можно избежать избытка препарата и соответственно побочных явлений. Метод электрофореза в указанных случаях проводится в слабом электрическом поле и разрушения препаратов не происходит (например, денатурации белка).

Методом электрофореза можно получать различного рода покрытия (защитные, декоративные, электроизоляционные и т.д.). Метод позволяет получать более прочные и ровные покрытия в сравнении с электролизом. Покрытия могут быть сложно-

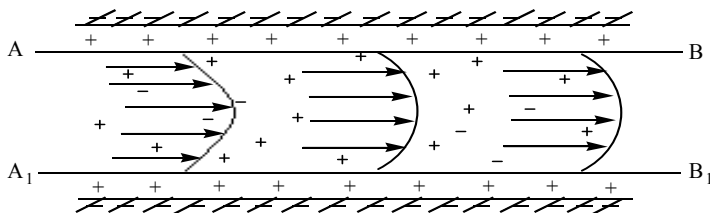
го состава, можно наносить из органической среды. Метод электрофоретического осаждения, а также технология получения химической посуды (тиглей, чашек и др.) разработаны в работах Лаврова И.С. (Санкт-Петербургский Технологический университет).

В современной технике электрофорез используют для получения полупроводников, дисплейных приборов, активированных катодов для радиоламп и т.д. (подробно в книге Фридрихсберга Д.А. «Коллоидная химия»).

### ***Потенциал течения***

Явление потенциала течения заключается в том, что при протекании воды (вообще жидкости) под давлением (Р) через пористую диафрагму на концах ее появляется разность потенциалов (Е).

Выясним механизм явления. Представим капилляр, заполненный раствором, и приложим к концам разность давлений. В капилляре создается определенный поток жидкости, который при относительно невысоких давлениях будет ламинарным. Распределение скоростей течения слоев жидкости будет следующим:



При течении жидкости будет выноситься избыток ионов одного знака (ионы диффузной части ДЭС), в результате которого на концах капилляра возникает разность потенциалов. Эта разность потенциалов, в свою очередь, вызовет вторичный объемный ток в обратном направлении. В стационарном состоянии объемный ток будет равным поверхностному, и разность потенциалов будет величиной постоянной. Из приведенного механизма следует, что чем больше ионов в диффузной части ДЭС, тем больше величина возникающей разности потенциалов.

Величина возникающей разности потенциалов как и в случае замкнутых капилляров, так и в случае открытой поверхности уменьшается с ростом концентрации электролита.

При выводе формул, связывающих величину  $\zeta$ -потенциала с  $E$ , справедливы все предположения, сделанные в случае электроосмоса. Как отмечалось выше, при течении жидкости под давлением через капилляр поток противоионов больше, чем поток коионов. Разность потоков представляет собой поток свободных зарядов – электрический ток, поверхностный ток, называемый *током течения*  $I_S$ . Возникшая разность потенциалов будет замедлять поток противоионов и ускорять поток коионов – возникает объемный ток  $I_V$ . В стационарном состоянии  $I_S = I_V$ .

Для цилиндрического капилляра радиусом  $a_0$  и длиной  $l$

$$I_S = 2\pi \int_v^{a_0} u \rho a da, \quad (8.30)$$

где  $u$  – скорость движения жидкости;  $a$  – радиус капилляра;  $\rho$  – объемная плотность заряда.

Значение  $\rho$  можно найти из уравнения Пуассона (8.4), а величину  $u(a)$  из уравнения гидродинамики (Навье – Стокса). После преобразований получим выражение:

$$I_S = \frac{\varepsilon \zeta A P}{4\pi \eta l}. \quad (8.31)$$

$A$  – эффективная площадь сечения капилляра.

Выражение для встречного потока с учетом закона Ома:

$$I_V = \frac{A \chi E}{l}. \quad (8.32)$$

В стационарном состоянии они равны, в конечном счете, получим уравнение Гельмгольца – Смолуховского:



$$\zeta = \frac{4\pi\eta\chi E}{\varepsilon P}. \quad (8.33)$$

Значения  $E$  для капиллярно-пористых тел в водных растворах электролитов обычно имеют порядок сотен милливольт и единиц вольт, а величина  $I_S \approx 10^{-8}$ - $10^{-10}$  ампер на 1 атм.

Для расчета величины  $\zeta$ -потенциала можно пользоваться уравнением (8.31) по значению  $I_S$ . В этом случае необходима система с очень малым сопротивлением ( $R_g$ ) так, чтобы

$$I_V < I_g I_S \approx I_S,$$

в противном случае часть тока, уходящая через раствор  $I_V$  не будет регистрироваться. Для этой цели пригодны чувствительные низкоомные теневые гальванометры.

Техническое применение потенциала течения пока недостаточное. Были проведены исследования по использованию потенциала течения для обнаружения рудных месторождений. При протекании природных вод в земной коре возникает потенциал течения, величина которого зависит от состава и природы месторождения<sup>1</sup>.

Вредное действие потенциала течения проявляется при транспортировке жидкого топлива (неполярных жидкостей). При течении топлива по трубам возникает потенциал течения порядка сотен и тысяч киловольт. Такие высокие значения связаны с низкой электропроводностью неполярных жидкостей ( $\chi \approx 10^{-(8-10)} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ) в сравнении с водными растворами ( $\chi \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ). Такие большие потенциалы являются причиной взрывов (искровой заряд) и пожаров на трубопроводах, нефтяных судах. Одним из путей повышения электропроводности топлива является добавка в топливо ионогенных поверхностно-активных веществ.

---

<sup>1</sup> Семенов А.С. Электроразведка методом естественного поля. 3-е изд. – Л.: Недра, 1980. – 446 с.

### **Потенциал седиментации**

Частица твердого тела, несущая на своей поверхности заряд и осаждающаяся в жидкой среде, при своем движении оставляет за собой диффузную часть ДС. Если поместить два электрода на различной высоте в сосуде с осаждающейся суспензией, то между ними возникает разность потенциалов. Это явление впервые было открыто Дорном в 1878 г. Возникающая разность потенциалов будет вызывать встречный объемный ток.

Это явление является обратным потенциалу течения и поэтому уравнения, описывающие потенциалы и токи течения, справедливы и в этом случае. Величина  $P$  в этом случае имеет смысл силы тяжести, действующей на частицу. Сила тяжести будет определяться радиусом частицы ( $a$ ), плотностями частицы ( $\rho$ ) и среды ( $\rho_0$ ), числом частиц ( $v$ ) в единице объема и ускорением силы тяжести ( $g$ ):

$$F_T = mg = 4/3\pi a^3 (\rho - \rho_0) g v l, \quad (8.34)$$

где  $l$  – высота столба между электродами.

Подставляя уравнение (8.34) в уравнение (8.33) для величины  $E_{сед}$ , получим:

$$E_{сед} = \frac{a^3 (\rho - \rho_0) v g \varepsilon \zeta}{3\eta \chi}. \quad (8.35)$$

Отсюда

$$\zeta = \frac{3\eta \chi E}{a^3 (\rho - \rho_0) v g \varepsilon}. \quad (8.36)$$

Использование уравнения (8.36) для расчета  $\zeta$ -потенциала затруднено тем, что реальные системы полидисперсны и не все частицы имеют сферическую форму. Поэтому величина ( $a$ ) является неопределенной. Кроме того, это уравнение не учитывает два эффекта, рассмотренные при электрофорезе.

Для мелких частиц, когда не происходит оседания под действием силы тяжести, можно применять центрифугу. Тогда величина ( $g$ ) должна быть заменена квадратом угловой скорости ( $\omega^2$ ), умноженным на расстояние ( $x$ ) от оси вращения.

Потенциал оседания возникает при отмывке резервуара от топлива водой. При этом образуется эмульсия, которая при отстаивании (всплывание масляных капель) создает разность потенциалов. Величина потенциала оседания также будет высокой из-за низкой электропроводности эмульсии, что создает условия для пожаров и взрывов.

### **Вопросы для контроля**

1. Каковы причины возникновения электрофоретического торможения?
2. Чем вызвано возникновение электроосмотического противотока в явлении потенциала течения?
3. Что является причиной возникновения искровых разрядов при транспортировке жидкого топлива?
4. В чем заключается преимущество метода потенциала течения для определения  $\zeta$ -потенциала в сравнении с электроосмосом?

### **8.4. Электрокинетический потенциал, влияние различных факторов на его величину**

Теория ДЭС, как и другая любая теория, требует экспериментального подтверждения. Однако измерить непосредственно  $\varphi_0$  и  $\varphi_1$  нет возможности, т.к. нельзя поместить измерительный электрод точно в плоскость, проходящую через центры первого слоя ионов.

Однако можно измерить так называемый электрокинетический или  $\zeta$ -потенциал, близкий к  $\varphi_1$ . Что же представляет его величина?

Из гидродинамики известно, что при перемещении жидкости относительно твердой фазы тонкий слой жидкости, прилегающий к твердой стенке, остается неподвижным. За пределами этого связанного со стенкой слоя скорость перемещения

жидкости постепенно увеличивается и достигает значительных величин на расстоянии от твердой стенки, которое значительно превышает межмолекулярное расстояние.

В самом деле, т.к. напряженность поля двойного слоя велика  $\approx 10^6$  В/см, то смещение ионов граничного слоя жидкости под действием градиентов внешнего поля, величина которых мала по сравнению с напряженностью ДС, не должно происходить.

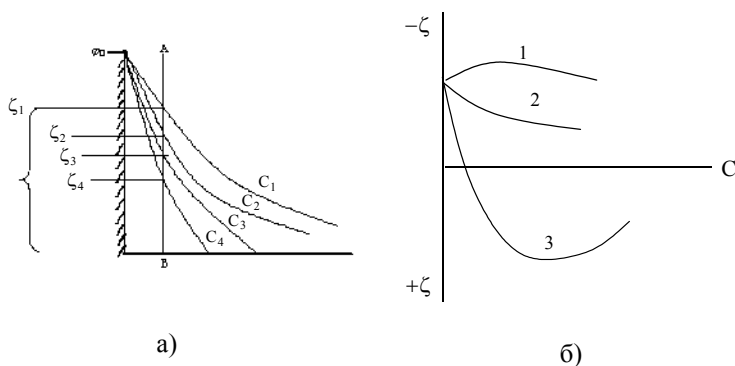
Таким образом, граница скольжения фаз относительно друг друга находится на некотором расстоянии от твердой стенки. Учитывая это, под  $\zeta$ -потенциалом стали понимать часть фазового потенциала от границы скольжения до середины раствора. Различие в величинах фазового потенциала и  $\zeta$ -потенциала подтверждается результатами работы Фрейндлиха, Этиша и Рона. Ими были измерены термодинамический и электрокинетический потенциалы на стекле для различных электролитов в широкой области концентраций.

Точное положение границы скольжения установить трудно. Можно только предположить с уверенностью, что первый слой противоионов с гидратной оболочкой и первый слой молекул воды, смачивающих твердую фазу, не перемещается относительно твердой фазы при течении жидкости. Поэтому возможно, что граница скольжения проходит на расстоянии  $d$  (рисунок 8.8) и  $\zeta$ -потенциал будет равен  $\varphi_1$ , либо граница смещена в глубь раствора, оставляя часть ионов диффузного слоя в неподвижном граничном слое жидкости и тогда  $\zeta < \varphi_1$ . Отсюда вытекает, что величина  $\zeta$ -потенциала менее определенная (чем  $\varphi_0$ ), однако измеримая на опыте. Различие между  $\zeta$  и  $\varphi_1$  уменьшается в области разбавленных растворов. Теоретически предсказанные закономерности для  $\varphi_1$  хорошо подтверждаются экспериментально в отношении  $\zeta$ -потенциала.

Порядок величины  $\zeta$  обычно составляет единицы и десятки милливольт в зависимости от природы фаз и концентрации электролита.

### **Влияние электролитов на $\zeta$ -потенциал. Индифферентные электролиты**

Индифферентные электролиты не содержат ионов, способных достраивать кристаллическую решетку частиц дисперсной фазы. С ростом концентрации индифферентного электролита (противоиона) усиливается действие адсорбционных сил. Противоионы накапливаются в плотной части ДЭС, но при этом величина межфазного скачка потенциала практически не изменяется. Зависимость межфазного скачка ( $\varphi_0$ ) потенциала от расстояния ( $x$ ) при различных концентрациях электролита будет иметь вид, представленный на рисунке 8.11 а.

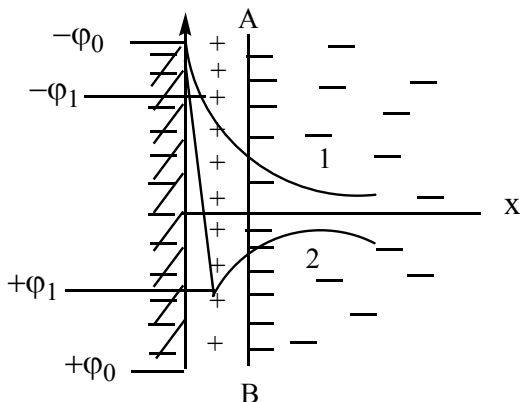


**Рис. 8.11.** Влияние концентрации индифферентного электролита и заряда противоионов на межфазный (а) и электрокинетический потенциал (б)

Электрокинетический потенциал уменьшается в результате сжатия диффузной части двойного электрического слоя.

На степень уменьшения  $\zeta$ -потенциала оказывает влияние заряд противоиона. С ростом заряда противоиона усиливается электростатическое взаимодействие и в случае 3 и 4 зарядных ионов происходит сверхэквивалентная (специфическая) адсорбция противоионов. Такой способностью обладают не только многовалентные ионы ( $Al^{3+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $PO_4^{3-}$ ), но и большие органические ионы (поверхностно-активные вещества, красители). В

результате ДЭС приобретает сложную трехслойную структуру (рисунок 8.12) и потенциал плоскости наибольшего приближения  $\varphi_1$  и электрокинетический потенциал меняют знак (перезарядка) (рисунок 8.11 б, кр.3).



**Рис. 8.12.** ДЭС и изменение потенциала в присутствии многозарядного противоиона. 1 – изменение потенциала до перезарядки, 2 – изменение потенциала после перезарядки

При одинаковом заряде противоионов играет роль степень гидратации ионов. Обычно гидратация ионов уменьшается с ростом истинного радиуса иона (например, в ряду от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$ ). Снижение гидратации ионов усиливает электростатическое взаимодействие противоионов с заряженной поверхностью, сжатие двойного слоя и соответственно уменьшение  $\zeta$ -потенциала.

В случае, когда в систему вводится электролит, не имеющий общих ионов с противоионом, то будет происходить обмен противоионов дисперсной частицы на эквивалентное число одинаковых по знаку ионов введенного электролита.

### ***Неиндифферентные электролиты***

Неиндифферентные электролиты содержат ионы, способные достраивать кристаллическую решетку дисперсной частицы (например, для отрицательного золя  $\text{AgI}$  – неиндифферентными

ионами будут  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Ag}^+$  и т.д.). Следует различать два случая: 1 – неиндифферентный ион имеет знак заряда одинаковый с зарядом частицы, 2 – неиндифферентный ион и частица заряжены противоположно.

В первом случае с ростом концентрации электролита сначала будет происходить увеличение  $\varphi_0$ ,  $\varphi_1$  и  $\zeta$ -потенциала. С дальнейшим увеличением концентрации сжатие двойного слоя и снижение  $\zeta$ -потенциала. При малых концентрациях электролита проявляется способность иона достраивать кристаллическую решетку. При более высоких концентрациях достройка кристаллической решетки завершается. При этом второй ион, одинаково заряженный с противоионом сжимает диффузную часть двойного слоя.

В случае противоположно заряженного неиндифферентного иона в результате достройки кристаллической решетки происходит снижение  $\varphi_0$ ,  $\varphi_1$  и  $\zeta$ -потенциалов до ИЭТ, а затем перезарядка частиц. Изменение  $\zeta$ -потенциала будет аналогична кривой 3 на рисунке 8.11 б. Следует учесть, что в отличие от многозарядного индифферентного противоиона в присутствии неиндифферентного иона изменяется и межфазный скачок потенциала ( $\varphi_0$ ).

### ***Влияние pH среды***

Особое значение приобретает влияние pH среды для частиц, имеющих амфотерную природу, например, золи  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  и т.д. При изменении pH среды изменяется характер ионизации вещества дисперсной фазы (например, для  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в разделе 7.3). В этом случае изменяется и межфазный скачок потенциала ( $\varphi_0$ ) и  $\zeta$ -потенциал. При определенном pH достигается изоэлектрическое состояние ( $\zeta$ -потенциал равен нулю) и дальнейшая перезарядка. Ионы, определяющие знак заряда частицы, образуются из вещества частиц дисперсной фазы.

Для амфотерных гидроксидов (белков) значение pH, соответствующее ИЭТ, зависит от соотношения констант диссо-

циации по кислотному и основному типам. Конечно, в случае белковых молекул рН ИЭТ определяется сложным ионизационным равновесием различных ионогенных групп.

Необходимо также учесть, что ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  обладают высокой адсорбционной способностью: ионы  $\text{H}^+$  благодаря малому радиусу, что позволяет им подходить близко к твердой поверхности; ионы  $\text{OH}^-$  из-за большого дипольного момента.

### ***Влияние поверхностно-активных веществ***

В случае ПАВ большие органические ионы способны не только поляризоваться под действием твердой фазы, но и являются постоянными диполями. Они обладают большой адсорбционной способностью. Даже одновалентные ионы способны специфически адсорбироваться во внешней обкладке ДЭС и вызывать перезарядку частиц.

Влияние поверхностно-активных веществ на величину  $\zeta$ -потенциала аналогично действию неиндифферентных электролитов. При одинаковом знаке заряда дисперсной частицы и поверхностно-активного иона величина  $\zeta$  при малых концентрациях раствора ПАВ повышается, с дальнейшим ростом концентрации  $\zeta$ -потенциал уменьшается в результате сжатия ДЭС за счет повышения концентрации противоиона ПАВ.

При различном знаке заряда частицы и иона ПАВ, изменение знака  $\zeta$ -потенциала подтверждают экспериментальные данные Фридрихсберга Д.А. с сотрудниками. Отрицательные частицы  $\text{SiO}_2$  меняют знак заряда в растворах цетилтриметиламмония бромистого (ЦТАБ):

$\chi_v$	$\zeta$ (мВ)	
$3,6 \cdot 10^{-6}$	-3,0	$\chi_v$ – удельная электропроводность раствора ЦТАБ ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ )
$5,5 \cdot 10^{-6}$	+62	
$9,25 \cdot 10^{-6}$	+87	
$1,36 \cdot 10^{-5}$	+95	
$9,74 \cdot 10^{-5}$	+104	



Перезарядка происходит при достаточно низкой концентрации раствора ПАВ.

В растворах неионных ПАВ снижение  $\zeta$ -потенциала при повышении концентрации ПАВ связано с образованием относительно толстого адсорбционного слоя. Адсорбция неионных ПАВ происходит в результате возникновения водородных связей между полярными группами на поверхности частиц и молекул ПАВ. Гидрофобные взаимодействия также вызывают адсорбцию молекул ПАВ, особенно на поверхности частиц гидрофобных золь. Адсорбционные слои, особенно длинноцепочных ПАВ, вызывают смещение плоскости (границы) скольжения в глубь жидкости и, соответственно, уменьшение величины  $\zeta$ -потенциала.

### ***Влияние температуры***

При увеличении температуры возрастает подвижность противоионов и соответственно возрастает толщина диффузной части двойного слоя и величина  $\zeta$ -потенциала. При достижении определенной температуры может наблюдаться десорбция потенциалопределяющих ионов, при этом снижение плотности заряда и уменьшение  $\zeta$ -потенциала. Какой из этих противоположно направленных процессов будет преобладать зависит от величины температуры, природы конкретной дисперсной системы и электролита стабилизатора.

### **Вопросы для контроля**

1. Как влияет концентрация индифферентного электролита на  $\zeta$ -потенциал?
2. В каких случаях происходит изменение знака заряда  $\zeta$ -потенциала?
3. С чем связано влияние радиуса ионов при одинаковом заряде на электрокинетический потенциал?
4. Для каких дисперсных систем существенно влияние pH среды на  $\zeta$ -потенциал?
5. Какими процессами на границе раздела фаз определяется влияние температуры на  $\zeta$ -потенциал?

## Глава IX

# УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### 9.1. Общие положения

Коллоидные системы характеризуются избытком поверхностной (свободной) энергии, следовательно, они термодинамически неустойчивы. *При этом под устойчивостью системы понимают способность сохранять неизменным во времени степень дисперсности и равномерное распределение дисперсной фазы в дисперсионной среде.* Поскольку укрупнение частиц ведет к снижению поверхностной энергии, то в пределе коллоиды стремятся к равновесному состоянию, отвечающему разделению системы на две фазы с минимальной поверхностью раздела. (Такое равновесное состояние практически может никогда и не наступить).

Проблема устойчивости – проблема «жизни и смерти» дисперсных систем – является одной из самых важных и сложных. При рассмотрении устойчивости необходимо провести различие между устойчивостью лиофильных коллоидов и лиофобных коллоидов.

Леофильные коллоиды – молекулярные коллоиды, а также лиофильные суспензоиды (глины, мыла) диспергируются самопроизвольно, образуя термодинамически устойчивые системы. Выше мы указывали, что при диспергировании увеличивается поверхностная (свободная) энергия. Для лиофильных систем свободная энергия уменьшается:

$$\Delta F_s = \Delta U - T\Delta S < 0 \quad (9.1)$$

– это выражение служит критерием лиофильности (Ребиндер и др.). Увеличение энтропии в процессе диспергирования обычно

способствует уменьшению  $\Delta F_s$ , поскольку система приходит к более равномерному распределению дисперсной фазы в среде ( $\Delta S$  смешения  $> 0$ ).

Баланс внутренней энергии  $\Delta U$  в процессе диспергирования складывается из затраты энергии на разрыв межмолекулярных связей с образованием новой поверхности (работа когезии  $W_c$ ) и выигрыша в результате межфазного сольватационного взаимодействия (работа адгезии  $W_a$ ). Для лиофильных систем  $W_a > W_c$ , а это означает, что внутренняя энергия системы уменьшается в результате диспергирования ( $\Delta U < 0$ ).

Отсюда, можно также показать общность процесса диспергирования и растворения, поскольку растворение, например кристаллов, определяется соотношением энергии сольватации  $W_a$  и энергии разрушения кристаллов  $W_c$  с учетом энтропии смешения.

Леофобные коллоиды характеризуются энергией связи внутри дисперсной фазы значительно большей, чем энергия межфазного взаимодействия ( $W_c \gg W_a$ ), и это различие не компенсируется энтропийным фактором:

$$\Delta F_s = \Delta U - T\Delta S > 0. \quad (9.2)$$

В этом случае диспергирование не идет самопроизвольно, а требует затраты внешней работы. Леофобные системы термодинамически неустойчивы и обладают значительным поверхностным натяжением ( $\sigma$ ) на межфазной границе ( $W_a - \min$ ).

Таким образом, для леофобных систем проблема устойчивости имеет первостепенное значение. Несмотря на термодинамическую неустойчивость, многие леофобные системы существуют в метастабильном состоянии очень долгое время.

Песковым было введено понятие о различных видах устойчивости: седиментационной и агрегативной.

**Седиментационная устойчивость** – устойчивость дисперсной фазы по отношению к силе тяжести. Нарушение седиментационной устойчивости может быть вызвано:

1. Оседанием частиц в грубодисперсных системах;
2. Изотермической перегонкой мелких частиц в крупные с последующим оседанием последних;
3. Потерей агрегативной устойчивости в результате слипания частиц (коагуляции) под действием различных факторов.

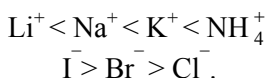
**Агрегативная устойчивость** – это способность дисперсной системы сохранять дисперсность и индивидуальность частиц дисперсной фазы. Потеря агрегативной устойчивости происходит в результате *коагуляции* – слипания частиц под действием различных факторов.

Потеря агрегативной устойчивости в результате коагуляции приводит к разрушению дисперсной системы. *Каковы же причины, вызывающие коагуляцию коллоидных частиц?* Многочисленные наблюдения показывают на многообразие причин, вызывающих коагуляцию. Действие тепла и холода, электромагнитных полей, жестких излучений, механического воздействия, химические агенты приводят к коагуляции. Все эти воздействия разрушают энергетический барьер, препятствующий сближению частиц и метастабильная система переходит в более устойчивое состояние, отвечающее разделению системы на две фазы с минимальной поверхностью раздела. Из всех факторов, вызывающих коагуляцию, основное внимание уделяется действию электролитов.

**Коагулирующее действие электролитов.** Все без исключения электролиты вызывают коагуляцию. Действие электролитов на устойчивость лиофобных коллоидов можно резюмировать следующим образом:

1. Коагуляция наступает при определенной критической концентрации  $c_k$  электролита, называемой *порогом коагуляции*.
2. Коагуляция вызывается ионом, знак заряда которого противоположен заряду коллоидной частицы, т.е. противоионом.
3. Коагулирующее действие ионов возрастает с их валентностью (правило Шульце-Гарди).
4. Особенно сильным коагулирующим действием обладают сильно адсорбирующиеся органические ионы.

Порог коагуляции находится в строгой зависимости от валентности противоиона. Было найдено, что для одновалентных противоионов пороги коагуляции находятся между 25 и 100 миллимолями, для двухвалентных – 0,5-2 миллимоля, для трехвалентных – в пределах 0,01-0,1 миллимоля на литр. Эта закономерность известна как правило Шульце – Гарди, которое не устанавливает прямой пропорциональной зависимости между валентностью иона и его коагулирующей способностью. Коагулирующая сила возрастает гораздо быстрее валентности. Для золя  $As_2S_3$  Шульце нашел следующие соотношения для 1, 2 и 3-валентных катионов: 1:20:350. Другие исследователи нашли другие соотношения. Это объясняется трудностью получения одного и того же золя с одними и теми же характеристиками. Ионы с одинаковой валентностью, хотя и близки по коагулирующей способности, все же оказывают неодинаковое действие. Для 1-валентных ионов можно записать следующий лиотропный ряд:



Влияние электролитов, согласно правилу Шульце – Гарди, установлено не только для порогов коагуляции, но также для электрокинетических явлений и вообще для всех явлений, в которых двойной электрический слой (ДЭС) играет основную роль. Так, величина  $\zeta$ -потенциала уменьшается с увеличением концентрации электролита и валентности противоиона. Поэтому во многих ранних работах устойчивость коллоидных систем связывали с величиной  $\zeta$ -потенциала и считали, что порогу коагуляции соответствует некоторое критическое  $\min$  значение  $\zeta$  ( $\approx 30$  мВ), ниже которого наступает коагуляция. Но оказалось, что во многих случаях значение  $\zeta$ -потенциала, отвечающее началу коагуляции, отличается от 30 мВ. Кроме того, не всегда уменьшение величины  $\zeta$ -потенциала вызывало коагуляцию, а наоборот, повышало устойчивость дисперсных систем. Это поставило под сомнение существование простой связи меж-

ду  $\zeta$ -потенциалом и устойчивостью. Однако параметры ДЭС играют основную роль при оценке устойчивости, в частности, при определении сил электростатического отталкивания, действующих между дисперсными частицами. Силы отталкивания не определяют границ устойчивости, их следует рассматривать в совокупности с силами притяжения (Ван-дер-Ваальсовы силы).

## 9.2. Теория ДЛФО

Современная теория устойчивости, развитая Дерягиным совместно с Ландау и получившая всеобщее признание, рассматривает процесс коагуляции как результат совместного действия ван-дер-ваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами. В зависимости от баланса этих сил в тонкой прослойке между сближающимися частицами возникает либо положительное «расклинивающее давление», препятствующее сближению, либо отрицательное – приводящее к утоньшению прослойки и образованию контакта между частицами.

### *Силы притяжения*

Они должны носить общий характер, так как все лиофобные суспензии могут быть скоагулированы при устранении сил отталкивания. Вообще понятие о силах притяжения между двумя нейтральными атомами было введено Ван-дер-Ваальсом для объяснения свойств реальных газов и жидкостей. Поэтому чаще силы притяжения называют силами Ван-дер-Ваальса, которые состоят из трех компонентов: 1) диполь-дипольного взаимодействия (силы Кеезома), 2) индукционного взаимодействия (силы Дебая), 3) дисперсионного взаимодействия (силы Лондона). Существование первых двух типов взаимодействия предполагает наличие постоянного дипольного момента у взаимодействующих молекул или, по крайней мере, наведенного дипольного момента. Эти два типа сил определяются величиной дипольного момента и поляризуемости (способности электронных оболочек к деформации под действием внешнего электри-

ческого поля). Силы Кеезома (или так называемый ориентационный эффект) определяются следующим образом:

$$U_0 = -\frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3H^3} \frac{1}{kT}, \quad (9.3)$$

где  $U_0$  – энергия взаимодействия двух полярных молекул;  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – соответственно дипольные моменты 1 и 2 молекулы;  $H$  – расстояние между двумя диполями;  $k$  – постоянная Больцмана.

При низких температурах происходит полная ориентация диполей:

$$U_0 = -\frac{2\mu_1 \mu_2}{H^3}. \quad (9.4)$$

Силы Дебая (индукционный эффект) для двух молекул (полярной и неполярной природы) выражаются следующим образом:

$$U_u = -\frac{2\alpha\mu^2}{H^6}, \quad (9.5)$$

где  $U_u$  – потенциальная энергия взаимодействия, вызванная взаимной индукцией двух молекул;  $\alpha$  – поляризуемость молекул;  $\mu$  – дипольный момент молекулы;  $H$  – расстояние между двумя индуцированными диполями.

Эти два эффекта особенно были важны при рассмотрении явлений адсорбции.

Как показали Толстой с сотрудниками (1955 г.), дисперсные частицы также могут обладать электрической дипольной структурой, которая возникает в результате самопроизвольной униполярной ориентации адсорбированных на их поверхности единичных диполей среды ( $H_2O$ ,  $OH^-$ ) или в результате ориентации полярных групп самого вещества частиц. С помощью различных электрооптических методов было доказано существование жесткого дипольного момента (тысячи и миллионы дебаев)

у многих коллоидов, в том числе у вирусов и бактерий. Так, для коллоидных частиц  $V_2O_5$  найденная величина дипольного момента была равна  $1,2 \cdot 10^{-12}$  СГСЭ, для частиц  $SnO_2 - 3 \cdot 10^{-13}$  СГСЭ.

Однако между неполярными молекулами определяющими являются, в основном, дисперсионные силы (силы Лондона). Лондон показал, что между неполярными атомами также существует притяжение, представляющее собой типичный квантово-механический эффект, который во всех случаях, кроме крайне полярных молекул (например,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ), является более сильным, чем эффекты Дебая и Кеезома. Они обусловлены флуктуацией электронов при их вращении. Электронные флуктуации приводят к появлению колеблющегося дипольного момента, который приводит к притягиванию двух неполярных молекул. Частота колебаний имеет порядок частоты движения электронов. Для двух атомов, обладающих поляризуемостью  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , получено уравнение для энергии дисперсионного взаимодействия:

$$U_d = -\frac{3\alpha_0^{3/2} h e}{4H^6} \sqrt{\frac{l}{m_e}}, \quad (9.6)$$

где  $e$  и  $m$  – заряд и масса электрона,  $l$  – условно число атомов в молекуле,  $h$  – постоянная Планка.

Величину  $\alpha$  можно найти из результатов оптических наблюдений:

$$\alpha = \frac{3}{2\pi N_a} \cdot \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (9.7)$$

где  $n$  – коэффициент преломления;  $M$  и  $\rho$  – молекулярная масса и плотность вещества;  $N_a$  – число Авогадро.

Уравнение (9.7) справедливо только при определенных расстояниях между атомами (или частицами). Оно выполняется от расстояний, соизмеримых с размерами диполя ( $2-3 \text{ \AA}$ ) до расстояний, меньших, чем лондоновская длина волны  $\lambda = c/\nu_0$ ,



где  $c$  – скорость света,  $\nu_0$  – частота вращения электронов. При  $\lambda > 1000 \text{ \AA}$  наблюдается эффект запаздывания, ослабляющий лондоновское взаимодействие.

Вышеприведенные уравнения (9.3), (9.5) и (9.6) для отдельных составляющих Ван-дер-Ваальсовского притяжения даны для отдельных атомов или молекул. Для коллоидных частиц, которые представляют собой конгломераты атомов, должны наблюдаться другие закономерности.

Для энергии молекулярного притяжения двух сферических частиц одинакового радиуса  $a$  Гамакером было предложено следующее уравнение:

$$U_m = -\frac{A}{6} \left( \frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right), \quad (9.8)$$

где  $U_m$  – энергия притяжения;  $R$  – расстояние между центрами тяжести частиц;  $A$  – постоянная Гамакера (константа молекулярных сил).

Из теории

$$A = \beta \pi^2 q^2, \quad (9.9)$$

где  $\beta$  – постоянная Лондона, равная  $\frac{3}{4} \pi \hbar \nu_0 \alpha_0^2$ ;  $q$  – число атомов в  $1 \text{ см}^3$ .

В том случае, когда радиус частиц  $a$  намного превышает расстояние между частицами ( $H$ ), уравнение (9.8) упрощается:

$$U_m = -\frac{Aa}{12H}, \text{ для пластин } U_m = -\frac{Aa}{12\pi H^2}, \quad (9.10)$$

где  $H = (R - 2a)$ .

Из уравнений (9.8) и (9.10) следует, что энергия молекулярного притяжения при больших расстояниях между частицами

убывают обратно пропорционально 2-ой степени и при малых  $H$  – 1-ой. А сила молекулярного притяжения, равная производной энергии молекулярного притяжения, убывает обратно пропорционально, соответственно 3-ей и 2-ой степени. Более крутое падение сил притяжения на больших расстояниях объясняется эффектом запаздывания. Отсюда, в отличие от сил молекулярного притяжения между отдельными атомами или молекулами *силы притяжения между коллоидными частицами убывают гораздо медленнее.*

Рассмотренные выше уравнения характеризуют взаимодействие частиц в вакууме и без учета эффекта запаздывания. Наличие среды между частицами уменьшает силы притяжения. В этом случае изменяется величина  $A$  – в уравнение вводится так называемая *сложная* константа (Ван-дер-Ваальса) – Гамакера  $A^*$ :

$$A^* = A_1 + A_0 - 2A_{01}, \quad (9.11)$$

где  $A_1$  и  $A_0$  – постоянные Гамакера для частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды, соответственно;  $A_{01}$  – постоянная взаимодействия дисперсной фазы и среды.

Существенное влияние на взаимодействие коллоидных частиц оказывают адсорбционные слои ПАВ. При этом играют роль и ориентация молекул ПАВ по отношению к частицам и среде. Уравнения, отражающие эти эффекты, имеют довольно сложную форму. Их проверка затруднена, главным образом, из-за отсутствия данных о значениях  $A$  для отдельных веществ.

Вопрос о методах расчета и экспериментальном определении величины  $A$  очень важен и непосредственно связан с проблемой расстояний, относительно больших расстояний (появление вторичного минимума), на которых происходит взаимная (обратная) фиксация частиц. Методы расчета  $A$  обсуждаются в работах Китченера, Шенкеля, Оттевила и др.

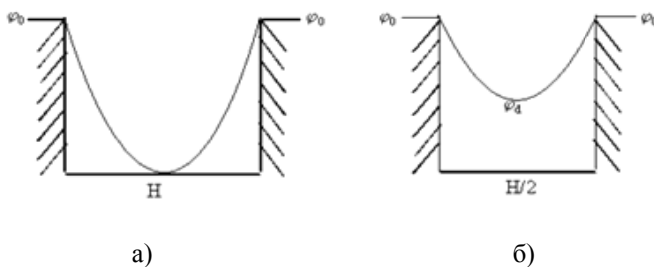
Прямые измерения сил притяжения между двумя твердыми телами впервые проведены Дерягиным и Абрикосовой, а затем и

другими (Овербеком, Китченером и др.). Полученные результаты подтвердили зависимость сил притяжения от расстояния.

Основное свойство сил молекулярного притяжения между коллоидными частицами – *это их дальноедействие*. Впервые такое предположение было сделано Бузагом при изучении процессов адгезии микрообъектов к твердой поверхности, а также процессов образования тактоидов и гелей. Затем это было подтверждено многими исследователями.

### **Силы отталкивания**

Отталкивание, возникающее между дисперсными частицами, является следствием их одинакового заряда. Оценить это отталкивание на основе закона Кулона невозможно, т.к. заряд на поверхности частиц нейтрализован зарядом противоионов. Причем, отталкивание возникает при перекрытии двойных электрических слоев частиц. При перекрывании ДЭС силы, действующие со стороны внутренних обкладок обеих коллоидных частиц на ионы, находящиеся между сближаемыми поверхностями, не будут полностью экранированы наружными обкладками. Концентрация ионов в зоне перекрытия будет иной, чем в других точках электролита, окружающего частицы, что вызывает возникновение дополнительных сил, осмотического характера.



**Рис. 9.1.** Кривые распределения потенциала до (а) и после перекрытия диффузной части ДЭС

При перекрытии ионных атмосфер частиц потенциал нигде не достигает нулевого значения (рисунок 9.1 б). Из соображения симметрии следует, что минимальное значение потенциала дос-

тигается между двумя пластинами (частицами) на расстоянии  $H/2$  от каждой поверхности. Для установления зависимости потенциала от расстояния до границы раздела используют уравнение (8.10), интегрирование которого проводится при условиях:  $x = 0 \quad \varphi = \varphi_0$  и  $x = H/2, \quad \varphi = \varphi_d$ .

Рассмотрим теперь, согласно Дерягину, количественную интерпретацию сил отталкивания на основе расклинивающего давления, препятствующего сближению частиц. Развитые школой Дерягина современные представления позволяют выделить четыре основных составляющих расклинивающего давления:

а) электростатическую, обусловленную взаимным перекрытием ДЭС (положительный вклад);

б) молекулярную, обусловленную Ван-дер-ваальсовыми силами притяжения (отрицательный вклад);

в) адсорбционную, возникающую при перекрывании молекулярных адсорбционных слоев, что создает осмотический поток в сторону прослойки и приводит к отталкиванию;

г) структурную, связанную с образованием граничных слоев растворителя с особой структурой (положительный вклад).

Рассмотрим сближение двух пластин в растворе, сообщаемся с резервуаром, наполненным бесконечно большим количеством жидкости, находящимся под давлением  $P_0$ . Наличие потенциала одного и того же знака приводит к отталкиванию пластин (расклинивающее давление). Это отталкивание можно интерпретировать и таким образом, что раствор переходит из резервуара в слой между пластинами в результате осмотического давления, обусловленного избыточной концентрацией ионов  $c_i$  в слое по сравнению с их концентрацией в резервуаре  $c_i^0$  ( $c_i > c_i^0$ ).

Для того чтобы удержать пластины в равновесии, необходимо приложить к ним внешнее давление, равное по величине и противоположное по знаку расклинивающему давлению. В состоянии равновесия сумма сил электрических и механических в любом элементарном слое равна нулю:

$$dP/dx + \rho \, d\varphi/dx = 0. \quad (9.12)$$

Исключая  $\rho$  с помощью уравнения Пуассона, получаем:

$$dP - \frac{\varepsilon}{4\pi} d^2 \varphi / dx^2 d\varphi = 0 . \quad (9.13)$$

После интегрирования

$$P - \frac{\varepsilon}{4\pi} (d\varphi/dx)^2 = const . \quad (9.14)$$

На расстоянии  $H/2$   $\phi_0 = \varphi_d$  и  $d\varphi/dx=0$ . Следовательно, в уравнение (9.14) электрическая слагаемая равна нулю и  $P = const = P_d$ , где  $P_d$  – осмотическое давление в плоскости симметрии.

В сообщающемся резервуаре  $\varphi = 0$ ,  $P = P_0$ . Проинтегрируем уравнение (9.12) от  $\varphi = 0$  до  $\varphi = \varphi_d$  (или от  $P_0$  до  $P_d$ ).

$$\int_{P_0}^{P_d} dP = P_d - P_0 = \pi . \quad (9.15)$$

Выражение (9.15) является определением расклинивающего давления  $\pi$ , стремящегося раздвинуть пластины и уравновешенного внешним давлением. Из уравнения (9.12) можно записать:

$$\pi = \int_{P_0}^{P_d} dP = - \int_0^{\varphi_d} \rho d\varphi . \quad (9.16)$$

Зная величину  $\pi$ , можно найти электростатическую составляющую потенциальной энергии взаимодействия пластин.

$$U_i = -2 \int_{\infty}^H \pi dH = 2 \int_H^{\infty} \pi dH . \quad (9.17)$$

Выражение (9.17) представляет работу, необходимую для сближения двух пластин от бесконечности до расстояния  $H$ .

Из уравнения (9.16) следует, что знание  $\rho$  и  $d\varphi$  позволяет рассчитать  $U_i$  через  $\pi$ . Для этого воспользуемся теорией Гуи – Чепмена, причем только для случая слабых взаимодействий. Согласно этой теории, для бинарного электролита, содержащего  $z$  – валентные ионы, с концентрацией в моль/л:

$$\rho = Fzc \left( e^{\frac{zF\varphi}{kT}} - e^{-\frac{zF\varphi}{kT}} \right). \quad (9.18)$$

При слабом взаимодействии, т.е. при малых значениях  $\varphi$ , если разложить в ряд экспоненциальные члены, получим приблизительно:

$$\rho = Fzc \left[ 1 - \frac{zF\varphi}{kT} - \left( 1 + \frac{zF\varphi}{kT} \right) \right] = -2zFc \frac{zF\varphi}{kT}. \quad (9.19)$$

Подставляем в уравнение (9.16)

$$\pi = - \int_0^{\varphi_d} \frac{2(zF)^2 c}{kT} \varphi d\varphi = (zF\varphi_d)^2 \frac{c}{kT}. \quad (9.20)$$

Чтобы проинтегрировать выражение (9.17), необходимо найти зависимость  $\pi$  от  $H$ , для чего необходимо выразить  $\varphi_d$  как функцию  $H$ .

Для малых потенциалов ( $zF\varphi \ll 2kT$ ) и расстояний много больше толщины двойных слоев можно записать:

$$\varphi_d = \frac{kT}{zF} 8\gamma e^{-xH}, \quad (9.21)$$

где  $\gamma = \frac{e^{\frac{zF\varphi_d}{2kT}} - 1}{e^{\frac{zF\varphi_d}{2kT}} + 1}.$

Подставляем выражение (9.21) в (9.20), находим

$$\pi = 64\gamma^2 ckTe^{-2xH}$$

и далее

$$U_i = \frac{64ckT}{x} \gamma^2 e^{-2xH}. \quad (9.22)$$

Таким образом, энергия отталкивания является функцией  $c, z$  (через  $x$ ) и двух параметров ДЭС ( $h$  и  $\phi$ ). С увеличением концентрации электролита наблюдается более резкий спад сил отталкивания. Это можно объяснить уменьшением толщины ДЭС.

Первые непосредственные измерения расклинивающего давления проделаны Дерягиным и Кусаковым для случая, когда расклинивающее давление возникает в тонком слое жидкости, заключенном между стеклянной пластинкой и пузырьком воздуха, прижимающегося к этой пластинке.

Вследствие гидростатического давления пузырек поднимается и прижимается к пластинке. Как показывает опыт, между пузырьком и пластинкой остается слой жидкости. Система находится в равновесии, так что давление в слое жидкости должно быть равно давлению в пузырьке. Вся система находится под одним и тем же давлением. К этому давлению в пузырьке добавляется еще давление  $\frac{2\sigma}{a}$ , обусловленное действием капил-

лярных сил, соответственно вогнутой поверхности пузырька. Для того чтобы система была в равновесии, в жидком слое должно действовать дополнительное давление, равное  $2\sigma/a$ , которое и является расклинивающим давлением. Толщина слоя жидкости будет уменьшаться до тех пор, пока в нем не возникнет такое дополнительное давление и не установится равновесие. Толщину слоя жидкости измеряют по интерференции отраженного света. Дерягин и Кусаков показали, что для ряда жидкостей расклинивающее давление достигает измеримых значений при толщине  $10^{-5}$  см, а затем при меньших толщинах резко возрастает.

### 9.3. Суммарные силы взаимодействия частиц

Устойчивость дисперсных систем зависит от знака и величины суммарной энергии взаимодействия, обусловленной сложением ионно-электростатической энергии отталкивания и энергии притяжения Ван-дер-Ваальса.

Полная энергия взаимодействия двух пластин в общем случае выразится уравнением:

$$U = U_i + U_m = \frac{64cRT}{\chi} \gamma^2 e^{-2\chi H} - \frac{A^1}{H^2}. \quad (9.23)$$

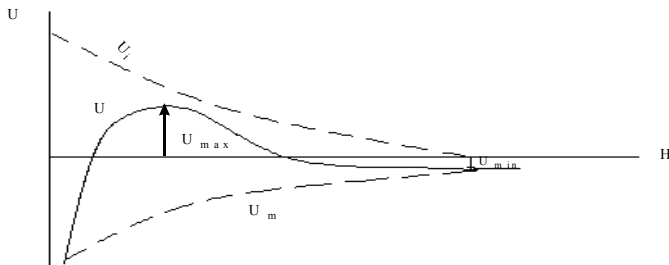
Знак  $U$  из вида уравнения (9.23) сразу предсказать нельзя. Рассматривая зависимость энергии отталкивания и притяжения от  $H$ , замечаем, что для  $U_i$  она имеет экспоненциальный характер, в то время как для  $U_m$  – степенной. Это означает, что при  $H \rightarrow 0$   $U_i \rightarrow const$ , а  $U_m \rightarrow \infty$  (без учета сил отталкивания электронных оболочек). Следовательно, на малых расстояниях преобладают силы притяжения. На больших расстояниях также преобладают силы притяжения, т.к. степенная функция убывает гораздо медленнее, чем экспоненциальная.

Следует отметить, что в большинстве случаев, встречающихся на практике, нет необходимости учитывать эффект запаздывания для лондоновских сил, т.к. она проявляется при расстояниях  $> 1000 \text{ \AA}$ , в коллоидных системах толщина двойного слоя имеет обычно меньшее значение.

Общий вид кривых потенциальной энергии взаимодействия дисперсных частиц представлен на рисунке 9.2.

Будут ли силы отталкивания преобладать над силами притяжения, зависит от численных значений констант, определяющих силы притяжения и отталкивания. Расстояния между частицами, на которых возникают максимумы ( $U_{\max}$ ) и минимумы ( $U_{\min}$ ), по порядку величины должны совпадать с толщиной ДЭС, определяющей радиус действия сил отталкивания.





**Рис. 9.2.** Кривые потенциальной энергии в зависимости от расстояния между частицами

Суммарная энергия взаимодействия определяется концентрацией и валентностью ионов электролита, потенциалом поверхности, величиной постоянной Гамакера. С увеличением концентрации электролита, заряда противоиона высота барьера ( $U_{\max}$ ) снижается в результате сжатия диффузной части двойного слоя и при определенной концентрации исчезает, а частицы получают возможность беспрепятственно слипаться.

При постоянных потенциале поверхности и концентрации электролита увеличение постоянной Гамакера уменьшает высоту барьера. При рассмотрении влияния потенциала поверхности ( $\varphi_1$ ) на высоту барьера ( $U_{\max}$ ) целесообразно рассмотреть два случая коагуляции.

**Нейтрализационная коагуляция**, когда потеря устойчивости связана с незначительным зарядом частиц золь и малой величиной  $\varphi_1$ -потенциала ( $< 10$  мВ). Нейтрализационная (адсорбционная) коагуляция также может быть вызвана введением неиндифферентного электролита, содержащий ион, способный специфически адсорбироваться и имеющий знак заряда противоположный заряду потенциалопределяющего иона частиц. В результате специфической адсорбции иона уменьшается заряд частицы и  $\varphi_1$ -потенциал, энергетический барьер отталкивания исчезает, что приводит к слипанию частиц. Энергетический барьер ( $U_{\max}$ ) появляется при величине  $\varphi_1$ -потенциала порядка

20 мВ. Критическое значение  $\varphi_1$  -потенциала можно рассчитать в соответствии с теорией ДЛФО по следующей формуле:

$$\varphi_{1(крит)} = \sqrt{k' \frac{A}{\varepsilon \delta}}, \quad (9.24)$$

где  $k'$  – постоянная величина;  $A$  – константа Гамакера;  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная дисперсионной среды;  $\delta$  – толщина диффузной части ДЭС.

**Концентрационная коагуляция** характерна для сильнозаряженных золей. С увеличением  $\varphi_1$  – потенциала энергия электростатического отталкивания возрастает и стремится к конечному пределу при  $\varphi_1=100$  мВ. При более высоких значениях  $\varphi_1$  – потенциала усиливается притяжение противоионов к поверхности частиц, т.е. увеличивается их концентрация в плотной части ДЭС. При этом параметры диффузного слоя мало изменяются и электростатическое отталкивание достигает определенного предельного значения. При введении в систему индифферентного электролита происходит сжатие диффузной части двойного слоя, что затрудняет перекрытие двойных слоев сближающихся частиц и проявлении сил электростатического отталкивания. При достижении порога коагуляции  $c_k$  из уравнения (9.23) получаем:

$$c_k = K \frac{\varepsilon(kT)^5 \gamma^4}{e^6 A^2 z^6} \text{ или } c_k = const / z^6. \quad (9.25)$$

Выражение (9.25) представляет собой «закон шестой степени» Дерягина и из него следует, что значения порогов коагуляции для одно-, двух-, трехвалентных ионов относятся как

$$1:(\frac{1}{2})^6:(\frac{1}{3})^6:(\frac{1}{4})^6=1:0,016:0,0013.$$

Коагулирующая способность ( $V_k = 1/c_k$ ) ионов относятся между собой как 1:64:729 и хорошо согласуются с правилом Шульце – Гарди.

Соотношение высоты барьера ( $U_{\max}$ ) и глубины минимума ( $U_{\min}$ ) определяет состояние устойчивости дисперсных систем. На примере потенциальной кривой рассмотрим типичные случаи поведения системы. Принято величины ( $U_{\max}$ ) и ( $U_{\min}$ ) выражать в единицах  $kT$ , т.е. сравнивать с кинетической энергией сближения частиц.

I. Высота барьера ( $U_{\max}$ ) и глубина вторичного минимума ( $U_{\min}$ ) невелики ( $\leq kT$ ). В этом случае частицы сближаются за счет кинетической энергии до наименьшего возможного расстояния с уменьшением энергии взаимодействия до глубины первичного минимума. Коагуляция происходит за счет **ближнего взаимодействия частиц**. Дисперсные системы в этом состоянии неустойчивы, подвержены быстрой коагуляции с образованием крупных агрегатов. Коагуляция в этом случае необратима. Быстрая коагуляция дисперсных систем достигается добавлением электролитов.

II. Если  $U_{\max} \gg kT$  и  $U_{\min} \ll kT$ , то частицы не могут преодолеть барьер и сблизиться до расстояния, при котором наблюдается первый минимум на кривой потенциальной энергии и слипания частиц не происходит. Система будет агрегативно устойчивой.

III. Если  $U_{\max} \gg kT$  и  $U_{\min} \gg kT$ , то частицы не могут сблизиться на расстояние  $H_1$ , но и не могут разойтись на расстояния больше  $H_3$  (второй минимум на кривой). Это случай **дальнего взаимодействия частиц**. Такое взаимодействие происходит не только между парой частиц, к ним может присоединиться третья и другие. Образуются двойники, тройники и более сложные структуры.

Агрегация во вторичном минимуме отличается от агрегации в первичном минимуме тем, что при таком дальнем взаимодей-

ствии частицы сохраняют свою индивидуальность, а вся система в целом сохраняет свою дисперсность и удельную поверхность. Кроме того, различие, связанное с глубиной вторичного минимума ( $1 < U < 10kT$ ), заключается в том, что агрегаты, образованные при дальнейшем взаимодействии, могут легко распадаться, т.е. существует равновесие золь-агрегат. При достаточной концентрации частиц дальнейшее взаимодействие может привести к превращению золя в структурированную систему. Эта идея структурирования на основе дальнего взаимодействия развита и обоснована Ефремовым И.Ф. Расчеты Ефремова и Нерпина показывают, что с увеличением числа частиц в агрегате глубина второго минимума увеличивается, способствуя, таким образом, коллективным взаимодействиям. Установлено, что во многих случаях образуются *периодические коллоидные структуры* (ПКС), обладающие дальним порядком и представляющие собой квазикристаллические образования.

Дальнее взаимодействие было подтверждено опытом Бузага. Бузаг давал возможность кварцевым или стеклянным частицам в разбавленных суспензиях оседать на стеклянную пластинку, которую затем, не вынимая из жидкости, переворачивал и после этого определял число частиц, прилипших и упавших на дно.

При увеличении концентрации электролита ( $> 1$  млэкв/л) процентное содержание прилипших частиц возрастало и подчинялось правилу Шульце – Гарди.

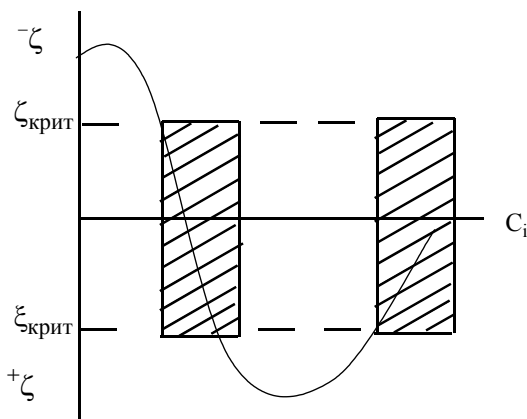
Наиболее сильно прилипали частицы с  $a = 3$  мк, меньшего размера – падали, вследствие малой величины вторичного минимума, а более крупные – вследствие их тяжести.

Подтверждением того, что коагуляция происходит во вторичном минимуме, являются не только низкие пороги коагуляции, но и также явление, состоящее в том, что прилипшие частицы находятся в броуновском движении. Последнее возможно только в том случае, если частицы отделены от пластинки достаточно толстым слоем жидкости.

Процессы коагуляции многообразны и очень сложны, в которых всегда проявляется связь между свойствами двойного слоя и устойчивостью дисперсных систем. Рассмотрим своеоб-

разное проявление влияния заряда противоиона на  $\zeta$ -потенциал и устойчивость зольей. В случае трех- и четырехзарядных противоионов происходит изменение знака  $\zeta$ -потенциала зольей в результате специфической адсорбции противоиона (рисунок 8.11 б, кривая 3). В процессе коагуляции золь будет наблюдаться чередование зон устойчивости и коагуляции. При добавлении в систему очень малых количеств многозарядного электролита уменьшение  $\zeta$ -потенциала незначительно и золь устойчив. При дальнейшем введении электролита  $\zeta$ -потенциал достигает некоторого критического значения и золь коагулирует. Этот процесс будет происходить и при изменении знака  $\zeta$ -потенциала, когда его величина также меньше критического значения.

Когда  $\zeta$ -потенциал в зоне перезарядки достигает относительно больших величин, золь становится устойчив, но дальнейшее введение электролита вызывает коагуляцию (рисунок 9.3).



**Рис. 9.3.** Чередование зон устойчивости и коагуляции (зоны коагуляции заштрихованы)

На практике часты случаи, когда в системе присутствуют разноименно заряженные частицы. В этом случае протекает

**гетерокоагуляция**, или так называемая **взаимная коагуляция**. При гетерокоагуляции силы притяжения и отталкивания проявляются как между одинаково заряженными частицами, так и противоположно. Природа сил, действующих между различными частицами, не изменяется. Однако суммарное действие этих сил в процессе гетерокоагуляции (взаимодействие разноименно заряженных частиц) может привести к изменению их знака. Так большие силы притяжения между одинаковыми частицами могут привести к отталкиванию противоположно заряженных частиц. При введении электролита электростатическое притяжение между частицами с разными знаками заряда также будет снижаться, что должно способствовать стабилизации системы. Такое поведение системы при гетерокоагуляции подтверждено в экспериментах Чернобережского Ю.М. Система  $\text{Au-Fe(OH)}_3$  при малых добавках электролита коагулировала и была устойчивой в области средних концентраций.

Процесс гетерокоагуляции часто используют для очистки воды от взвешенных частиц. Введение противоположно заряженных частиц приводит к взаимной коагуляции и осаждению взвешенных частиц.

### Вопросы для контроля

1. Что понимают под устойчивостью дисперсных систем?
2. Каковы причины различия в устойчивости лиофильных и лиофобных систем?
3. Какие виды устойчивости известны в соответствии с классификацией Пескова?
4. В чем заключается процесс коагуляции и каковы причины, вызывающие коагуляцию дисперсных систем?
5. Какой ион вызывает коагуляцию зольей и какие характеристики иона определяют его коагулирующую способность?
6. Какую закономерность устанавливает правило Шульце – Гарди?
7. Когда наблюдается чередование зон коагуляции и устойчивости?
8. В чем заключается отличие сил притяжения, действующими между отдельными молекулами и коллоидными частицами?
9. Каковы причины возникновения сил отталкивания между коллоидными частицами?
10. Каковы причины возникновения расклинивающего давления?

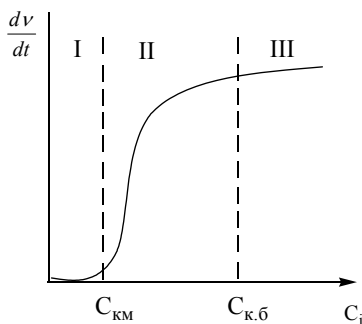
11. С чем связана потеря устойчивости дисперсной системы при нейтрализационной коагуляции?
12. От чего зависит форма потенциальных кривых взаимодействия частиц?
13. В чем заключается особенность дальнего взаимодействия дисперсных частиц?
14. Что устанавливает «закон шестой степени» Дерягина?

## 9.4. Кинетика коагуляции

### *Кинетика быстрой коагуляции Смолуховского*

Мерой коагуляции служит скорость коагуляции  $v = -\frac{dv}{dt}$ ,

представляющая изменение числа частиц  $v$  во времени. Результаты исследования показывают, что при очень малых концентрациях электролита  $dv/dt = 0$ ; далее в узком интервале концентраций рост  $v$  до некоторой величины, а затем не изменяется с дальнейшим увеличением концентрации электролита. Соответственно этому можно выделить три зоны: устойчивости (I), медленной коагуляции (II) (при  $c_{км}$ ), быстрой коагуляции ( $c_{кб}$ ) (III) (рисунок 9.4).

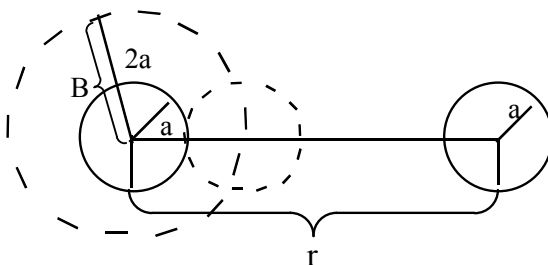


**Рис. 9.4.** Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита

Известно, что с ростом концентрации электролита снижается высота энергетического барьера, и, следовательно, при

$c = c_{км}$  появляется вероятность прохождения через барьер «активных» частиц ( $kT > U$ ) и далее вероятность эта увеличивается и при  $c = c_{кб}$  достигает предельной величины равной 1, т.е. при  $c = c_{кб}$  барьер настолько снижен, что все столкновения приводят к слипанию частиц. Таким образом, область **быстрой коагуляции** – область, в которой все **соударения эффективны**. Поэтому в этой области подсчет числа частиц сводится к подсчету числа столкновений, осложненный столкновением более сложных частиц (двойников, тройников и т.д.). Кинетика быстрой коагуляции была решена Смолуховским на основе рассмотрения броуновского движения (диффузии) частиц.

В начале процесса все частицы первичные: выберем одну из них в качестве центральной и определим поток частиц, сталкивающихся с ней. Этот поток определяется как поток диффузии точечных масс к сфере радиусом  $2a$ ;  $a$  – радиус частицы.



В стационарном состоянии полный поток частиц (число частиц в единицу времени), диффундирующих через любую замкнутую поверхность по направлению к частице должен быть постоянным и равен числу столкновений. Этот поток определяется законом Фика:

$$I^* = Ds \frac{dv}{dr} = D4\pi a^2 \frac{dv}{dr}, \quad (9.26)$$

где  $v$  – счетная концентрация частиц;  $D$  – коэффициент диффузии.



Интегрирование уравнения (9.26) в пределах от  $B$  до  $\infty$  и от 0 до  $\nu$

$$I^* \int_B^{\infty} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D \int_0^{\nu} d\nu, \quad (9.27)$$

приводит к выражению

$$I^* = 4\pi BD\nu. \quad (9.28)$$

Таким образом, число частиц, сталкивающихся в единицу времени с одной индивидуальной частицей, равно  $4\pi BD\nu$  и скорости исчезновения первичных частиц выражается уравнением:

$$-\frac{d\nu}{dt} = 4\pi BD\nu^2 = K\nu^2. \quad (9.29)$$

Уравнение (9.29) показывает, что процесс коагуляции протекает как бимолекулярная реакция, константа скорости которой может быть выражена при помощи известных величин.

Из уравнения (9.29) константа бимолекулярной реакции равна:

$$K = 4\pi BD. \quad (9.30)$$

Учитывая, что  $B = 2a$  и  $D = kT/6\pi\eta a$ , получим:

$$K = \frac{4kT}{3\eta}. \quad (9.31)$$

Интегрирование уравнения (9.28) с граничным условием  $\nu = \nu_0$  при  $t = 0$ ,  $\nu = \nu_t$  при  $t > 0$  дает зависимость  $\nu$  от  $t$ :

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 + K\nu_0 t}. \quad (9.32)$$

В этом уравнении произведение  $K\nu_0 t$  – безразмерная величина, следовательно, величина  $K\nu_0$  должна иметь размерность, обратную времени. Введем величину  $\tau$ , равную

$$\tau = \frac{1}{K\nu_0}, \quad (9.33)$$

и имеющую размерность времени, и получим уравнение уменьшения числа частиц во времени:

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 + t/\tau}. \quad (9.34)$$

Из уравнения (9.34) следует, что  $\tau$  – время, в течение которого начальная концентрация частиц уменьшается вдвое (при  $t = \tau$   $\nu = \nu_0 / 2$ ). Из уравнений (9.31) и (9.33) получаем:

$$\tau = \frac{3\eta}{4kT\nu_0}. \quad (9.35)$$

Отсюда следует, что  $\tau$  – период коагуляции не зависит от размера частиц, а является функцией вязкости среды  $\eta$ , абсолютной температуры  $T$  и начальной концентрации частиц  $\nu_0$ .

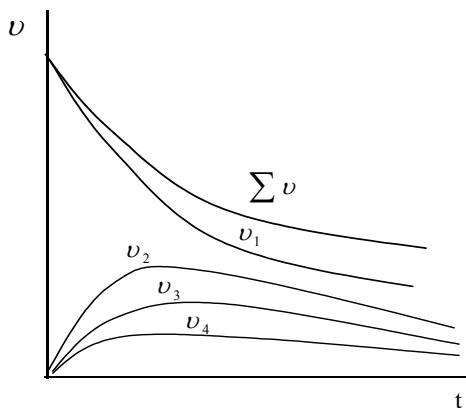
Столкновения могут происходить не только между первичными частицами, но и между двойниками, тройниками и т.д. Оказалось, что процесс агрегации более сложных частиц можно рассматривать как бимолекулярную реакцию, и уравнение (9.34) справедливо для суммарной концентрации всех частиц, которая монотонно уменьшается во времени:

$$\sum \nu_i = \frac{\nu_0}{1 + t/\tau}. \quad (9.36)$$

Для первичных, вторичных и т.д. частиц получаем следующие выражения:

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{v_0}{(1+t/\tau)^2}, \\ v_2 &= v_0 \frac{t/\tau}{(1+t/\tau)^3}, \\ v_n &= v_0 \frac{(t/\tau)^{n-1}}{(1+t/\tau)^{n+1}}. \end{aligned} \quad (9.37)$$

Зависимость числа частиц от времени выражается следующими кривыми (рисунок 9.5).



**Рис. 9.5.** Зависимость числа частиц от времени при быстрой коагуляции

Из рисунка видно, что зависимость числа двойников от времени проходит через max, т.к. в начальный момент времени  $t = 0$   $v_2 = 0$  и при  $t = \infty$   $v_2 = 0$ . Для всех укрупненных частиц кривые проходят через максимумы, высота которых уменьшается по мере укрупнения. Кроме того, число первичных частиц уменьшается быстрее, чем общее число частиц. Величины  $v$  и

$\tau$  можно найти следующим образом:  $\nu$  находят по  $tg$  угла наклона касательной к кривой  $\sum \nu - t$ , значение  $\tau$  – по  $tg$  наклона прямой в координатах  $1/\sum \nu - t$ .

Скорость коагуляции частиц, имеющих форму вытянутых палочек – пластин, больше, чем шаровидных. Это объясняется тем, что частицы могут сталкиваться на больших расстояниях (соответствующих большому диаметру частиц), в то время как коэффициент диффузии определяется средним диаметром частицы, который значительно меньше ее длины. Вследствие этого вероятность столкновения достигает больших значений.

Скорость коагуляции увеличивается при перемешивании, седиментации или центрифугировании. Причиной, ускоряющей коагуляцию, является то обстоятельство, что при наложении на броуновское движение другого движения, скорость которого неодинакова для различных частиц, вероятность столкновения частиц растет. Экспериментальные исследования быстрой коагуляции дали хорошее подтверждение теории.

## 9.5. Факторы устойчивости дисперсных систем

С начала развития коллоидной химии связь молекул дисперсионной среды с частицами дисперсной фазы – **сольватация**, или, в частности **гидратация** – рассматривается как один из факторов агрегативной устойчивости. Решающую роль усиления внимания к сольватации сыграли модельные опыты, доказавшие существование граничных жидких слоев у поверхности твердых тел (работы Дерягина, Фукса). Дерягиным с сотрудниками при исследовании слипания металлических нитей в жидкости было показано, что в отсутствии электростатического отталкивания сохраняется барьер, препятствующий сближению (сольватационный барьер).

Вопрос о природе сольватационного фактора устойчивости – один из самых трудных во всей проблеме агрегативной устойчивости. Это объясняется недостаточной разработанностью количественной теории жидкого состояния. Известно, что исследования свойств растворов приводят к неодинаковым значениям чисел гидратации.

Высказано предположение, что гидратация частиц гидрофобных зольей имеет место за счет связи молекул воды с адсорбированными потенциалопределяющими ионами. Фукс считает, что гидратация возможна и за счет связи молекул  $H_2O$  с ионами диффузного слоя. Прочность связи воды с частицами у обоих видов гидратации, очевидно, неодинакова. Считают целесообразным различать первичную (более прочно связанную) и вторичную гидратацию.

Обычно в сольватных слоях происходит изменение свойств среды – увеличение вязкости, упругости, сопротивления сдвигу. Затрата работы на преодоление упругих сил сольватных слоев приводит к увеличению потенциальной энергии в области  $H \leq d$ , где  $d$  – расстояние от поверхности до границы скольжения жидкости.

Расчеты Мартынова и Муллера, приведенные в предположении, что  $H$  не может быть меньше  $2d$ , показывают, что глубина первичного минимума значительно снижается и ближняя фиксация частиц приобретает обратимый характер. Для гидроокисей Al, Si, Fe, Mn с толстыми и прочными гидратными слоями коагуляция происходит, в основном, во втором минимуме с образованием рыхлых структурированных агрегатов.

Адсорбционные слои молекул длинноцепочечных ПАВ и в особенности ВМС, несущие собственные сольватные слои, перекрывают не только первую, но и вторую потенциальную яму.

По мнению некоторых исследователей, причиной стабилизирующего действия ПАВ и ВМС является ослабление притяжения между частицами. Так, Оттевил при исследовании зольей AgI, стабилизированных додециловым эфиром полиэтиленгликоля, показал, что величина постоянной Гамакера уменьшается с увеличением содержания полимера.

Концентрация полимера, моль/л	$A \cdot 10^{13}$ , эрг
0	3,1
$5 \cdot 10^{-7}$	1,6
$1 \cdot 10^{-6}$	0,9
$5 \cdot 10^{-6}$	0,72
$1 \cdot 10^{-5}$	0,32

Согласно результатам многих исследований вокруг частицы золя должен существовать избыток макромолекул, необходимый для образования монослоя или даже полислоя. Например, адсорбционные слои метилцеллюлозы на частицах полистирола имеют толщину  $70-100 \text{ \AA}$ .

Защитное действие ВМС проявляется, если адсорбционные слои достаточно прочные и настолько толстые, что при  $H = 2d$  энергия молекулярного притяжения частиц сравнима с кинетической энергией ( $kT$ ) и составляет порядка  $4 \cdot 10^{-14}$  эрг. При достаточной толщине адсорбционного слоя частицы по своим поверхностным свойствам ( $\delta, \zeta$ -потенциал) не отличаются от свойств стабилизатора.

Исследование свойств адсорбционно-сольватных слоев ПАВ и ВМС проводилось Ребиндером и его школой. По их мнению адсорбционные слои ПАВ и ВМС создают **структурно-механический барьер**, препятствующий слипанию частиц. Структурирование происходит в результате ориентации молекул по полярности на границе раздела фаз, взаимодействия соседних адсорбированных молекул (образование водородной связи, гидрофобные взаимодействия неполярных радикалов). Прочность полимерных слоев возрастает во времени, что объясняется замедленной диффузией макромолекул и медленной ориентацией на поверхности.

Прочность адсорбционных слоев зависит от природы контактирующих фаз, величины заряда (степени диссоциации ионогенных групп макромолекул) адсорбированных молекул. В работах Измайловой В.Н. установлено, что прочность адсорбционных слоев белка почти на 2-3 порядка выше на границе масло/вода, чем на границе вода/воздух. Наибольшая прочность проявляется в изоэлектрической точке белка. Обычно возрастание заряда вдоль макромолекулярной цепи усиливает отталкивание между адсорбированными молекулами и, соответственно, снижают прочность адсорбционного слоя.

По Ребиндеру, важным фактором стабилизации зольей ПАВ или ВМС является величина поверхностного натяжения, которая должна быть мала на границе адсорбционный слой-диспер-

сионная среда (лиофилизация частицы) и не должна резко возрастать внутри адсорбционного слоя при приближении к поверхности частицы. В случае невыполнения этого условия будет происходить сцепление адсорбционных слоев двух сближающихся частиц.

Стабилизирующее действие ВМС проявляется при определенной концентрации ( $C_{cm}$  – стабилизирующая концентрация), при которой формируются достаточно толстые и прочные адсорбционные слои. При меньших концентрациях возможна адсорбция одной макромолекулы на двух (или более) частицах – образование «мостиков», что приводит к **флокуляции** дисперсной системы и образованию рыхлых хлопьевидных осадков (флокул), в которых частицы разделены прослойками жидкости.

Стабилизация, обусловленная особыми структурно-механическими свойствами адсорбционных слоев, может привести к безграничному повышению устойчивости дисперсных систем.

### Вопросы для контроля

1. Что понимают под скоростью коагуляции?
2. Что называют быстрой коагуляцией?
3. Каковы условия протекания медленной коагуляции?
4. Какими параметрами дисперсной системы определяется величина периода коагуляции?
5. Какие факторы определяют устойчивость дисперсных систем?
6. Какие вещества создают структурно-механический барьер, препятствующий слипанию частиц?
7. Каковы условия стабилизации дисперсных систем полимерами?

## Глава X

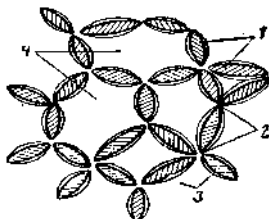
# СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ВДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ. ВЯЗКОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Процессы коагуляции при введении электролита в дисперсную систему не всегда приводят к разделению на две фазы. Чаще всего следствием коагуляции является взаимодействие частиц с образованием структурированных систем. Структурообразование в дисперсных системах происходит самопроизвольно и приводит к уменьшению свободной энергии системы. При этом дисперсная система приобретает новое качество – становится *материалом* с определенными практическими свойствами, в основном набором механических свойств.

В процессе структурообразования система проходит ряд состояний от истинно жидких (золи), структурированные жидкости (например, глинистые и промышленные суспензии), к твердообразным системам (бетон). Интенсивность взаимодействия частиц зависит от концентрации частиц дисперсной фазы и природы сил сцепления между частицами. По Ребиндеру, структуры делятся на два типа: *коагуляционные* и *конденсационно-кристаллизационные*.

Коагуляционные структуры образуются в результате сцепления частиц теми участками (углы, грани, ребра), где наименее развит ДЭС, сольватные (гидратные) слои. Образованию коллоидных структур способствует вытянутая форма частиц, неоднородность поверхности. Силами сцепления являются вандерваальсовские силы, которые приводят к образованию звеньев, цепочек, пространственных сеток. В петлях пространственной сетки находится дисперсионная среда, т.е. происходит *гелеобразование* (гель), вид структуры можно представить схемой (рисунок 10.1).





**Рис. 10.1.** Строение пространственной структуры геля:

- 1 – частицы дисперсной фазы; 2 – участки, где наименее развит ДЭС и гидратные слои; 3 – участки, сохранившие фактор устойчивости; 4 – петли структуры, заполненные средой

Коагуляционные структуры обладают малой прочностью. Для них характерно явление **тиксотропии** – разрушение структуры под действием механической силы (перемешивание, встряхивание) и самопроизвольное восстановление структуры после прекращения воздействия. Тиксотропные свойства характерны для суспензии глин, масляных красок, лаков. Благодаря тиксотропным свойствам глинистые суспензии широко применяют в качестве промывочных жидкостей при бурении горных и нефтяных скважин. При бурении они выносят мелкие частицы породы, при остановке бурового инструмента образование коагуляционной структуры в суспензии глины не позволяет оседать дисперсным частицам и вызывать заклинивание бурового инструмента.

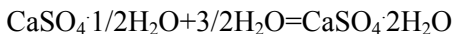
Примером использования тиксотропных свойств на практике являются масляные краски (взвесь пигментов в олифе). При перемешивании кисточкой они переходят в жидкое состояние. При нанесении на вертикально расположенный холст краска не стекает в результате быстрого структурообразования и сохраняет форму нанесенного мазка краски.

Коагуляционные структуры обладают пластичностью и в некоторой степени эластичностью. При малых скоростях течения коагуляционные структуры проявляют ползучесть без заметного разрушения пространственной сетки.

Для коагуляционных структур характерно явление **синерезиса** – выделение дисперсионной среды и уменьшение разме-

ров геля. Этот процесс протекает в течение определенного времени в результате увеличения числа контактов между частицами. Так, в природе в течение многих лет протекает последовательный процесс: золь  $\text{SiO}_2 \rightarrow$  силикагель  $\rightarrow$  опал  $\rightarrow$  халцедон  $\rightarrow$  кварц. На практике переход коагуляционных структур в твердообразные тела можно ускорить высушиванием, прессованием и спеканием.

Структуры второго типа – конденсационно-кристаллизационные образуются при срастании частиц за счет химических связей (конденсационные структуры). Примером образования кристаллизационной структуры является твердение полуводного гипса при взаимодействии с водой:



Двуводный гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  менее растворим, чем полуводный, и при достаточной концентрации суспензии полуводного гипса жидкая фаза будет пересыщена относительно двуводного гипса. Кристаллы двуводного гипса выделяются в виде высокодисперсной новой фазы. При этом возникают кристаллизационные контакты как между частицами двуводного гипса, так и полуводного гипса. С течением времени пересыщение при гидратации полуводного гипса снижается, число контактов может уменьшаться. В этом случае происходит рост кристаллов и упрочнение контактов. Фазовые контакты придают структуре механическую прочность и хрупкость.

### ***Вязкость дисперсных систем***

*Вязкость* – это свойство, характеризующее способность жидкости к сдвигу, течению под действием внешней приложенной силы. Вязкость определяется силой межмолекулярного притяжения и сцепления соседних (верхних и нижних) слоев (сила трения). Обычно вязкость чистых жидкостей подчиняется уравнениям Ньютона и Пуазейля и такие жидкости называются нормальными (ньютоновскими) жидкостями (вода, глицерин и т.д.).

Дисперсные системы с очень малым содержанием частиц дисперсной фазы и при их шаровой форме подчиняются уравнениям Ньютона и Пуазейля и ведут себя как нормальные жидкост

ти. Если частицы имеют анизодиаметричную форму (эллипс, палочки) или способны деформироваться (капля, макромолекула), то вязкость таких систем даже при малой концентрации зависит от величины приложенной силы. При малых скоростях течения частицы могут быть ориентированы перпендикулярно или под углом к направлению течения. Такая ориентация анизодиаметричных частиц приведет к более высокой вязкости. При более высоких скоростях течения все частицы ориентированы в направлении течения и вязкость системы сохраняет постоянную величину (в случае ламинарного течения).

Вязкость дисперсной системы увеличивается с ростом концентрации дисперсной фазы. Относительное приращение вязкости пропорционально относительному содержанию дисперсной фазы. Экспериментальные данные подтверждают для некоторых дисперсных систем линейный характер зависимости вязкости от концентрации дисперсной фазы. Эта зависимость выражается уравнением Эйнштейна:

$$(\eta - \eta_0) / \eta_0 = \kappa \varphi, \quad (10.1)$$

где  $\eta$  и  $\eta_0$  – вязкости дисперсной системы и чистой дисперсионной среды;  $\varphi = V_d / V$  – объемная доля дисперсной фазы ( $V_d$ ) в общем объеме всей системы;  $\kappa$  – коэффициент, зависящий от формы частиц.

Эйнштейном показано, что для сферических частиц  $\kappa = 2,5$  и с учетом этой величины уравнение Эйнштейна можно записать в следующем виде:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi). \quad (10.2)$$

Вязкость структурированных систем выше вязкости среды. Высокая вязкость все-таки не является подтверждением структурированности дисперсной системы. Об образовании структур в дисперсных системах можно сделать вывод из формы кривых течения.

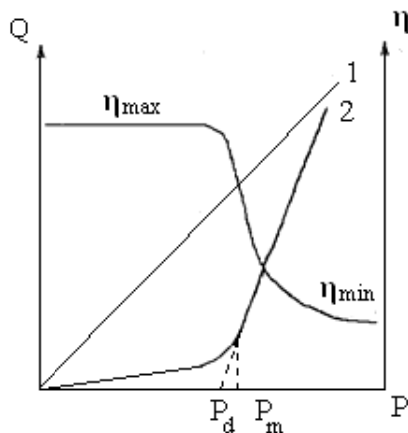
К ламинарному течению в тонких капиллярах применяется уравнение Пуазейля:

$$Q = \pi Pr^4 / 8\eta l, \quad (10.3)$$

где  $Q$  – расход жидкости в единицу времени;  $P$  – давление;  $r, l$  – радиус и длина капилляра.

Для нормальных (ньютоновских) жидкостей зависимости объемной скорости течения жидкости от давления имеет линейный вид (рисунок 10.2, кривая 1).

Структурированные коллоидные системы не подчиняются уравнениям Ньютона, Пуазейля и Эйнштейна. Общий вид кривых течения структурированных дисперсных систем представлен на рисунке 10.2, кривая 2.



**Рис. 10.2.** Кривые течения и зависимость вязкости от приложенного давления для структурированных жидкостей

При малых  $P$  наблюдается течение с линейной зависимостью  $Q$  от  $P$ , очень маленьким наклоном и высокой вязкостью. В этой области контакты между частицами не разрушаются, и течение происходит при сохраненной структуре. Это явление

получило название *ползучести*. При  $P = P_d$  скорость течения резко возрастает, что связано с разрушением структуры и соответственно снижением вязкости системы. Давление, при котором происходит разрушение структуры, называют **предельным напряжением сдвига** ( $P_d$ ). При дальнейшем возрастании давления (напряжения сдвига,  $P_m$ ) зависимость имеет линейный вид и течение аналогично течению нормальных жидкостей. При больших напряжениях вязкость снижается до предельного значения  $\eta_{\min}$ , отвечающее полному разрушению структуры (условие – сохранение ламинарного течения).

Течение в области разрушенных структур описывается уравнением Шведова – Бингама:

$$Q = \frac{\pi r^4}{8\eta l} (P - P_d). \quad (10.4)$$

Давление (напряжение сдвига) разбивается на 2 части:  $P_d$  – давление, необходимое для разрушения структуры, а величина  $(P - P_m)$  вызывает течение.

При высоких давлениях линейность кривых течения сохраняется в узком интервале давлений. Дальнейшее повышение давления приводит к турбулентному течению, при котором закономерности для ламинарного течения нарушаются.

В процессе течения вязкость изменяется на несколько порядков от  $\eta_{\max}$  (для неразрушенной структуры) до  $\eta_{\min}$  для разрушенной структуры. Так, для суспензий глин возможно изменение от  $\eta_{\max} = 10^7$  до  $\eta_{\min} \approx 10^{-1}$  П.

Таким образом, кривые течения показывают, что свойства структурированных систем определяются межчастичным взаимодействием, которые отражают устойчивость системы.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В курсе даны определения, основные задачи и направления современной коллоидной химии. Явления и процессы изложены с последовательным усложнением общих свойств поверхностного слоя, постепенным переходом от одних явлений к другим с учетом их общности и взаимосвязанности. Сведения, приведенные в курсе, показывают возможность объединения общей коллоидно-химической научной основой проблемы теории и практики различных отраслей. Изложение механизма и количественной теории коллоидных процессов может быть полезным при управлении и оптимизации технологических режимов химической, фармацевтической, нефтеперерабатывающей и т.д. промышленности. При этом перспективно использование физико-химических явлений на межфазной границе раздела фаз (адсорбция, смачивание, коагуляция, структурообразование) и применение различных поверхностно-активных веществ. Выявление общих закономерностей между различными явлениями показывает, что коллоидная химия является пограничной наукой и связывает разные отрасли знаний.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1995. – 368 с.
2. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа. 2002. – 351с.
3. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – Высшая школа, 2006. – 444 с.
4. Schukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A., Zelenev A.Zs. Colloid and surface Chemistry. Elsevier, 2001. – 747 p.
5. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. – М.: Академия, 2006. – 240 с.
6. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия. – М.: Агар, 2001. – 317 с.
7. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
8. Григоров О.Н. Электрокинетические явления. – Л.: изд.-во ЛГУ, 1973. – 196 с.
9. Зонтаг Г., Штрэнге С. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. – Л.: Химия, 1973. – 151 с.
10. Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы. – Киев: Наукова думка, 1986. – 203 с.
11. Ребиндер П.А. Избранные труды. – М.: Химия, 1978-1979. – Т.1, 2.
12. Омарова К.И. Двойной электрический слой и устойчивость дисперсных систем: учеб. пособие. – Алматы: изд.-во «Жібек жолы», 2008. – 88 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВЕЛИЧИН .....	3
ВВЕДЕНИЕ .....	5
Глава I. КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА .....	7
1.1. Специфические особенности коллоидных систем .....	7
1.2. Классификация дисперсных систем .....	12
Глава II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ .....	18
2.1. Диспергационные методы получения дисперсных систем .....	18
2.2. Конденсационные методы получения дисперсных систем .....	24
2.3. Методы очистки дисперсных систем .....	27
Глава III. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ .....	30
3.1. Броуновское движение .....	30
3.2. Осмотическое давление .....	32
3.3. Диффузия .....	34
3.4. Седиментационно-диффузионное равновесие .....	36
Глава IV. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ .....	44
4.1. Рассеяние света .....	44
4.2. Абсорбция света .....	47
4.3. Оптические методы исследования .....	51
Глава V. МОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ .....	56



5.1. Поверхностная энергия (поверхностное натяжение) .....	56
5.2. Основы термодинамики поверхностного слоя.....	60
5.3. Явление смачивания .....	64
5.4. Капиллярные явления.....	71
5.5. Поведение жидкости в тонких капиллярах .....	73
5.6. Давление пара у искривленных поверхностей.....	75

Глава VI. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ-ГАЗ.....	78
6.1. Уравнение адсорбции Гиббса.....	78
6.2. Поверхностно-активные вещества, свойства, классификация .....	83
6.3. Строение адсорбционных слоев .....	95

Глава VII. АДСОРБЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.....	103
7.1. Теория адсорбции Ленгмюра.....	104
7.2. Краткие основы теории Поляни и БЭТ.....	108
7.3. Адсорбция из растворов.....	110
7.4. Адсорбция электролитов. Образование двойного электрического слоя .....	111
7.6. Ионообменная адсорбция .....	117

Глава VIII. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ. ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ.....	121
8.1. Электрокинетические явления .....	121
8.2. Теории строения двойного электрического слоя.....	124
8.3. Механизм электрокинетических явлений .....	133
8.4. Электрокинетический потенциал, влияниеразличных факторов на его величину .....	146

Глава IX. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	153
9.1. Общие положения.....	153
9.2. Теория ДЛФО.....	157
9.3. Суммарные силы взаимодействия частиц .....	167
9.4. Кинетика коагуляции .....	174
9.5. Факторы устойчивости дисперсных систем.....	179

Глава X. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ. ВЯЗКОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	183
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	189
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	190

Учебное издание

Омарова Каинжамал Искановна

## **КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

*Учебное пособие*

Редактор Э. Сулейменова

Компьютерная верстка

и дизайн обложки Н. Базарбаевой

В оформлении обложки использованы

фото с сайта: [www.virnau\\_colloidal\\_suspensions.com](http://www.virnau_colloidal_suspensions.com)

**ИБ №10154**

Подписано в печать 09.10.16. Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Объем 12,12 п.л. Тираж 120 экз. Заказ №5125.

Издательский дом «Қазақ университеті»

Казахского национального университета им. аль-Фараби.

050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71. КазНУ.

Отпечатано в типографии изд. дома «Қазақ университеті».