

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Л.П. Шиляева, Н.Н. Судакова,
В.Н. Белоусова, Т.С. Минакова,
Г.В. Мамонтов**

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

*Допущено УМО по классическому университетскому
образованию в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся по направлению
подготовки ВО 040300 – «Химия» (код 04.03.01)
и специальности ВО 040500 – «Фундаментальная
и прикладная химия» (код 04.05.01)»*

Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015

УДК 541.18 (076.5)

ББК Г6я73

Ш60

**Шиляева Л.П., Судакова Н.Н., Белоусова В.Н.,
Минакова Т.С., Мамонтов Г.В.**

Ш60 Практические работы по коллоидной химии :
учеб. пособие. – Томск : Издательский Дом
Томского государственного университета, 2015. – 244 с.

ISBN 978-5-94621-453-7

В пособии представлены практические работы по всем разделам классического курса коллоидной химии. Каждая глава содержит теоретический материал, описание лабораторных работ, примеры решения задач, вопросы систематического и промежуточного контроля знаний студентов. Отдельными главами даны планы коллоквиумов и семинарских занятий, индивидуальные задания. Ко всем расчетным задачам приведены ответы. Приложения содержат определения основных понятий коллоидной химии, таблицы с данными, необходимыми для расчетов и лабораторных работ.

Для студентов химических факультетов университетов, а также магистрантов, аспирантов, научных сотрудников и преподавателей, использующих методы коллоидной химии в своей работе.

УДК 541.18 (076.5)

ББК Г6я73

Рецензент

Н.И. Иванова, канд. хим. наук, доцент кафедры коллоидной химии
химического факультета МГУ

ISBN 978-5-94621-453-7

© Томский государственный университет, 2015

© Шиляева Л.П., Судакова Н.Н., Белоусова В.Н.,
Минакова Т.С., Мамонтов Г.В., 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
ВВЕДЕНИЕ	8
Классификация дисперсных систем	10
ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	13
1.1. Конденсационные методы	13
1.2. Методы диспергирования	21
1.3. Лабораторная работа «Получение лиофобных золей»	26
1.4. Вопросы для самоконтроля	27
ГЛАВА 2. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	29
2.1. Дисперсионный анализ грубодисперсных порошков методом седиментации	33
2.1.1. Основы седиментационного анализа	36
2.1.2. Графический метод обработки кривой оседания полидисперсной системы	40
2.1.3. Аналитический метод обработки кривой оседания	43
2.1.4. Электрофотоседиментометрия	45
2.2. Лабораторная работа «Седиментационный анализ суспензий»	47
2.2.1. Порядок расчета графическим методом	49
2.2.2. Порядок расчета на ЭВМ (программа SEDIM)	51
2.3. Вопросы для самоконтроля	54
ГЛАВА 3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	55
ГЛАВА 4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ	59
4.1. Адсорбция. Уравнение Гиббса	61
4.2. Адсорбция на границе раздела газ – жидкость	62
4.3. Расчет величины адсорбции и построение изотермы адсорбции по Гиббсу ($\Gamma = f(c)$)	64
4.4. Влияние строения молекул ПАВ на поверхностную активность. Правило Траубе–Дюкло	68
4.5. Адсорбция ПАВ на границе раздела твердое тело – раствор	71

4.6. Лабораторная работа «Исследование процессов адсорбции ПАВ на границах раздела раствор – воздух и твердое тело – раствор»	74
4.6.1. Измерение поверхностного натяжения методом максимального давления пузырька (метод Ребиндера)	76
4.6.2. Измерение поверхностного натяжения методом отрыва кольца	79
4.6.3. Порядок обработки результатов эксперимента	82
4.7. Вопросы для самоконтроля	85
 ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	88
5.1. Электрокинетические явления	88
5.2. Механизм возникновения двойного электрического слоя	90
5.3. Строение двойного электрического слоя	92
5.4. Электрокинетический потенциал	95
5.5. Влияние электролитов на строение ДЭС	97
5.6. Строение мицеллы лиофобного золя	101
5.7. Экспериментальное определение электрокинетического потенциала	103
5.8. Лабораторная работа «Электрофоретическое определение ξ -потенциала»	106
5.9. Вопросы для самоконтроля	111
 ГЛАВА 6. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ	113
6.1. Некоторые особенности коагуляции лиофобных зольей	114
6.2. Основы теории устойчивости лиофобных зольей	116
6.2.1. Энергия притяжения между частицами (U_m)	117
6.2.2. Энергия электростатического отталкивания	120
6.3. Типы электролитной коагуляции	126
6.3.1. Концентрационная коагуляция	126
6.3.2. Нейтрализационная коагуляция	128
6.4. Лабораторная работа № 1 «Исследование коагуляции лиофобных зольей и проверка правила Шульце–Гарди»	131
6.5. Вопросы для самоконтроля	134
6.6. Лабораторная работа № 2 «Фотоколориметрическое исследование коагуляции и стабилизации золя гидроксида железа»	136
6.7. Вопросы для самоконтроля	140

6.8. Лабораторная работа № 3 «Исследование зон устойчивости и коагуляции гидрозолей»	141
6.9. Вопросы для самоконтроля	144
ГЛАВА 7. ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ	146
7.1. Растворы мицеллообразующих ПАВ	146
7.2. Микроэмульсии	151
7.3. Критические эмульсии	153
7.4. Лабораторная работа «Определение критической концентрации мицеллообразования водорастворимого коллоидного ПАВ»	155
7.5. Вопросы для самоконтроля	159
ГЛАВА 8. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. АЭРОЗОЛИ, ПЕНЫ, СУСПЕНЗИИ, ЭМУЛЬСИИ. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, УСТОЙЧИВОСТИ И РАЗРУШЕНИЯ	160
8.1. Аэрозоли	160
8.2. Пены	162
8.3. Суспензии	164
8.4. Эмульсии	165
8.5. Лабораторная работа «Получение прямой (М/В) и обратной (В/М) эмульсий»	171
8.6 Вопросы для самоконтроля	172
ГЛАВА 9. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА	174
9.1. Свободнодисперсные и связнодисперсные системы	174
9.2. Реологические свойства дисперсных систем	177
9.3. Лабораторная учебно-исследовательская работа «Получение дисперсного силикатного материала золь-гель методом»	184
9.4. Вопросы для самоконтроля	191
ГЛАВА 10. СЕМИНАРСКИЕ ЗАНЯТИЯ. КОЛЛОКВИУМЫ. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ	193
10.1. Основные понятия коллоидной химии. Классификация, молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем	193
10.1.1. Примеры решения задач	194
10.2. Поверхностные явления в дисперсных системах	195

10.2.1. Примеры решения задач	197
10.3. Электрические свойства дисперсных систем	201
10.3.1. Примеры решения задач	202
10.4. Устойчивость и коагуляция лиофобных золей	204
10.4.1. Примеры решения задач	205
10.5. Леофобные дисперсные системы различной природы: аэрозоли, пены, суспензии, эмульсии	206
10.6. Реологические и структурно-механические свойства дисперсных систем	207
ГЛАВА 11. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	209
ПРИЛОЖЕНИЯ	228
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Основные обозначения	228
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Основные понятия коллоидной химии	230
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Физические постоянные	233
ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Некоторые физические величины и взаимосвязь между ними	234
ПРИЛОЖЕНИЕ 5. Приставки для образования кратных и дольных единиц	235
ПРИЛОЖЕНИЕ 6. Греческий алфавит	236
ПРИЛОЖЕНИЕ 7. Вязкость воды при различных температурах ...	236
ПРИЛОЖЕНИЕ 8. Пример расчета константы седиментации для оседания SiO_2 в воде при температуре 20°C	237
ПРИЛОЖЕНИЕ 9. Плотность некоторых жидкостей и твердых веществ при 298 К	237
ПРИЛОЖЕНИЕ 10. Поверхностное натяжение воды при различных температурах	238
ПРИЛОЖЕНИЕ 11. Значения ККМ некоторых ПАВ в воде	238
ПРИЛОЖЕНИЕ 12. Расчет максимального осадка m_{max}	239
ПРИЛОЖЕНИЕ 13. Определение радиусов частиц по номограмме	240
ПРИЛОЖЕНИЕ 14. Поправочные коэффициенты	242
ЛИТЕРАТУРА	243

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое учебное пособие охватывает основные разделы коллоидной химии, отвечает рабочей программе курса, осуществляемого много лет для студентов химического факультета Томского государственного университета.

Учебное пособие состоит из одиннадцати глав, первые девять посвящены описанию лабораторных работ, содержат вопросы для самоконтроля и подготовки к выполнению работ. Каждая из этих глав содержит довольно большой теоретический материал, который может быть использован студентами не только для подготовки к выполнению лабораторных работ, но и для дальнейшей подготовки к семинарским занятиям, коллоквиумам по соответствующим темам и к экзамену. Планы коллоквиумов и семинарских занятий включены в десятую главу пособия. Там же даны примеры решения задач по соответствующей теме.

В 9-й главе «Структурно-механические и реологические свойства дисперсных систем» представлена лабораторная учебно-исследовательская работа «Получение дисперсного силикатного материала золь-гель методом», выполнение которой может помочь студентам применять золь-гель метод для синтеза адсорбентов и катализаторов в их дальнейшей научной работе.

В отдельной 11-й главе содержатся индивидуальные задания, включающие вопросы теории и разноплановые задачи для самостоятельного решения. Ко всем расчетным задачам даны ответы. В приложении приведены определения основных понятий коллоидной химии, таблицы с данными, необходимыми для проведения расчетов и лабораторных работ.

При составлении пособия были использованы учебники, учебные пособия по коллоидной химии, список которых представлен в конце издания.

Авторы с благодарностью примут замечания, пожелания и предложения, касающиеся содержания или оформления данного пособия.

ВВЕДЕНИЕ

Коллоидная химия – наука, изучающая свойства веществ в дисперсном состоянии и явления, происходящие на границах раздела фаз.

Дисперсными называют гетерогенные системы, в которых одна из фаз находится в дисперсном (раздробленном) состоянии. Такие системы состоят как минимум из двух фаз: одна из них является сплошной и называется *дисперсионной средой*, другая, *дисперсная фаза*, раздроблена и распределена в первой. Большинство окружающих нас реальных тел являются дисперсными системами. Это поликристаллические слоистые, пористые, сыпучие вещества, суспензии, пасты, эмульсии, пены и т.д. Дисперсные системы наиболее типичные и сложные объекты коллоидной химии, так как в них проявляется всё многообразие поверхностных явлений.

Поверхностные явления – это процессы, возникающие в результате взаимодействия сопряженных фаз и происходящие на границе раздела фаз и в межфазном поверхностном слое. Состояние вещества в поверхностных слоях характеризуется особыми свойствами, отличными от свойств объема фазы. Коллоидное состояние вещества характеризуется раздробленностью (дисперсностью) одной из фаз, эта фаза называется *дисперсной фазой*. При этом дисперсная фаза обладает весьма развитой поверхностью на границе раздела с *дисперсионной средой*.

Гетерогенность (или многофазность) указывает на наличие межфазной поверхности и поверхностного слоя. Это важнейший признак объектов коллоидной химии. Чем сильнее контактирующие фазы отличаются друг от друга, тем больший избыток свободной поверхностной энергии накапливается на границе между ними, мерой которого является *межфазное (поверхностное) натяжение*.

Дисперсность (раздробленность) определяется размерами и геометрией частицы. Частицы могут быть сферическими, цилиндрическими, прямоугольными, а чаще всего они имеют неправильную форму.

Степень раздробленности можно характеризовать тремя способами:

- линейным размером частиц, d (м);
- дисперсностью, $D = 1/d$ (м⁻¹);
- удельной поверхностью $S_{уд}$ (м²/г).

При дроблении крупной частицы её размер может уменьшаться по трем осям. При значительном уменьшении размера в одном направлении получается пленка, по двум направлениям – нити или капилляры, по трем – мелкие частицы. При этом раздробленность определяется размером тела по той оси, уменьшением которого она достигнута, т.е. наименьшим размером (d).

Дисперсность является чисто количественным параметром и характеризует степень раздробленности, размер взвешенных частиц в дисперсных системах. Дисперсность – величина, показывающая, какое число частиц можно уложить вплотную в одном метре. Чем меньше размер частиц, тем больше дисперсность.

Удельная поверхность – это отношение суммарной поверхности к общей массе частиц (м²/г).

С ростом дисперсности повышается роль поверхностных явлений в системе, так как увеличивается доля всех молекул или атомов, составляющих вещество, находящихся на поверхности раздела фаз. Вместе с этим увеличивается запас поверхностной энергии в системе, что ведёт к её термодинамической неустойчивости. В таких системах самопроизвольно идут процессы, снижающие избыток энергии путем уменьшения дисперсности. Система остаётся неизменной по своему химическому составу, но изменяются её энергетические характеристики, а следовательно, и коллоидно-химические свойства.

Поверхностные слои в дисперсных системах характеризуются дальним порядком расположения ориентированных молекул, в результате происходит организация микроструктур в ориентированные макроструктуры. Поверхность реальной частицы твердого тела состоит из выступов, впадин, участков различной кривизны. Молекулы, расположенные в поверхностном слое на границе раздела, отличаются не только от объемных, но и друг от друга. Локальные значения поверхностной энергии различны на этих участ-

ках, поэтому две системы одного и того же состава с одинаковой удельной поверхностью энергетически неравноценны. Все это определяет невоспроизводимость свойств коллоидных систем.

Отмеченные особенности – невоспроизводимость, структурообразование и лабильность – имеют огромное значение в процессе эволюции материи к самой высокоорганизованной её форме – жизни.

В последние десятилетия в коллоидной химии произошел заметный поворот к фундаментальным проблемам химического характера – исследованиям химических реакций и явлений в различных коллоидных системах: микроэмульсиях и мицеллах, тонких жидких пленках и монослоях, пенах. Эти системы могут выполнять роль «микрореакторов», проведение процессов в которых имеет по ряду причин существенные преимущества по сравнению с протеканием таких же процессов в макрофазах. Тенденция последнего времени – смещение центра тяжести исследований в сторону ультрадисперсных систем, т.е. наносистем.

Классификация дисперсных систем

В основе классификации дисперсных систем лежат различные признаки

Классификация по дисперсности

1. Грубодисперсные системы, с размером частиц более 1000 нм (10^{-6} – 10^{-3} м и выше).
2. Микрогетерогенные (среднедисперсные) системы, размеры частиц от 100 до 1 000 нм (10^{-7} – 10^{-6} м).
3. Ультрамикрогетерогенные системы с размерами частиц от 1 до 100 нм (10^{-9} – 10^{-7} м).

Два последних класса являются собственно коллоидными системами.

Классификация по агрегатному состоянию

Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды. Сочетание трех агрегатных состояний (газообразное, жидкое, твердое) позволяет выделить девять типов систем. Для краткости их условно обозначают дробью, числитель которой указывает на агрегатное состояние дисперсной фазы (Г – газ, Ж – жидкость, Т – твердое), а знаменатель – на агрегатное состояние дисперсионной среды (рис. 1).



Рис. 1. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Например, обозначение Г/Ж показывает, что система состоит из газообразной дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды (рис. 1).

Классификация по кинетическим свойствам дисперсной фазы

Дисперсные системы могут быть *свободнодисперсными* и *связнодисперсными*.

В свободнодисперсных системах частицы обособлены и участвуют в тепловом движении (суспензии, эмульсии, золи).

В связнодисперсных системах одна из фаз образует сплошную пространственную сетку (дисперсную структуру). К ним, например, относятся капиллярно-пористые тела, гели, студни. В связнодисперсных системах обе фазы могут быть непрерывными, пронизывая друг друга; такие системы называются *биконтинуальными*. В них непрерывны и дисперсионная среда и дисперсная фаза. К таким системам относятся пористые тела с открытой поверхностью (сорбенты и катализаторы), грунты, многие породы, гели, студни.

Классификация по межфазному взаимодействию

В зависимости от интенсивности межфазного взаимодействия и природы устойчивости дисперсные системы подразделяются на два класса: *лиофобные* и *лиофильные*.

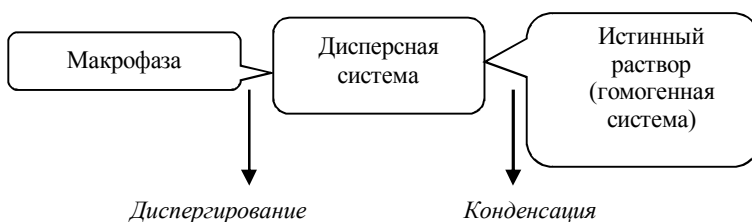
Для *лиофильных* систем характерно сильное межфазное взаимодействие, при образовании их энергия Гиббса уменьшается ($\Delta G < 0$). Леофильные системы термодинамически устойчивы, их можно получить самопроизвольным диспергированием.

Для *лиофобных* систем характерно слабое взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой, в процессе получения этих систем энергия Гиббса увеличивается ($\Delta G > 0$). Леофобные системы термодинамически неустойчивы, требуют специальной стабилизации и их нельзя получить самопроизвольным диспергированием.

Некоторые дисперсные системы, в которых самопроизвольного диспергирования не происходит, могут быть названы леофобными, но леофилизированными системами.

Глава 1. ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Дисперсные системы занимают промежуточное положение между макроскопическими гетерогенными системами и молекулярными растворами – гомогенными системами. Это обуславливает возможность возникновения дисперсных систем двумя путями: *диспергированием макроскопических фаз (диспергирование)* и *конденсацией из истинных растворов или однокомпонентных гомогенных систем (конденсация)*.



Основными условиями получения коллоидных систем, независимо от применяемых методов синтеза, являются следующие:

- 1) нерастворимость или малая растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде;
- 2) наличие в системе, в которой образуются коллоидные частицы, веществ, способных стабилизировать эти частицы, а в случае конденсационных методов и приостановить их рост.

Такие вещества или специально вводятся в систему, или образуются при взаимодействии дисперсной фазы с дисперсионной средой.

1.1. Конденсационные методы

В основе конденсационных методов образования дисперсных систем лежат физические или химические процессы возникнове-

ния зародышей новой фазы. При этом новая фаза образуется либо на уже имеющихся поверхностях – частицах посторонних веществ, стенках сосуда (гетерогенная конденсация), либо на поверхности зародышей, возникающих самопроизвольно в результате флуктуаций плотности и концентрации вещества в системе (гомогенная конденсация).

Общим условием образования новой фазы является состояние пересыщения раствора или пара. Если в каких-то участках системы возникают местные пересыщения, флуктуации плотности, то образуются агрегаты из нескольких молекул, которые и становятся зародышами новой фазы. Это гомогенный механизм зародышеобразования. Новая фаза отделена от старой поверхностью раздела.

Механизм гомогенной конденсации включает следующие стадии:

- 1) возникновение зародышей в пересыщенном растворе;
- 2) рост зародышей до размеров коллоидных частиц – кристаллизация.

Заключительным этапом образования лиофобного золя являются адсорбция стабилизатора и формирование слоя противоионов.

Термодинамический подход показывает, что на осуществление стадии зародышеобразования нужно затратить энергию, которая расходуется на выделение зародышей из пересыщенного раствора. Степень пересыщения раствора или пара выражается соотношениями

$$\alpha = C/C_0 \text{ или } \alpha = P/P_0, \quad (1.1)$$

где C – концентрация вещества в пересыщенном растворе; C_0 – равновесная растворимость относительно макрофазы; P – давление пересыщенного пара; P_0 – равновесное давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости.

Пересыщение, как правило, достигается при охлаждении системы, образованной при более высокой температуре. При понижении температуры уменьшается растворимость вещества, из которого образуется дисперсная фаза.

При отсутствии чужеродных центров кристаллизации степень пересыщения может достигать больших значений. Так, в высоких слоях атмосферы, где нет частиц пыли, вода в облаках может находиться в жидком состоянии при значительных отрицательных температурах ($-20 \dots -40^\circ\text{C}$).

Возникновению центров кристаллизации соответствует определенная, критическая степень пересыщения. При этом затрачивается энергия, равная работе образования критических зародышей.

$$W_c = \frac{16 \pi \sigma^3 V_m^2}{3(RT \ln C/C_0)^2}, \quad (1.2)$$

где V_m – молярный объём вещества новой фазы.

Выражение для W_c может быть представлено в форме

$$W_c = \frac{1}{3} \sigma s_i, \quad (1.3)$$

где s_c – поверхность критического зародыша.

Таким образом, работа образования критического зародыша равна одной трети от его поверхностной энергии. Остальные две трети компенсируются работой перехода вещества дисперсной фазы из менее стабильного в более стабильное состояние.

Радиус таких зародышей

$$r_c = \frac{2\sigma V_m}{(-\Delta\mu)}. \quad (1.4)$$

Эти зародыши находятся в неустойчивом равновесии со старой фазой.

Если зародыш имеет размер меньше критического, то за счет влияния капиллярных эффектов химический потенциал вещества в нем выше, чем в старой фазе, и зародыш стремится раствориться. Более крупные зародыши, наоборот, растут, так как химический потенциал в них меньше, чем в старой фазе, и вещество кристаллизуется на их поверхности.

Возникновение зародышей новой фазы можно рассматривать как флуктуационный процесс преодоления системой энергетического барьера. Частота возникновения зародышей новой фазы J должна экспоненциально зависеть от высоты энергетического барьера, т.е. от работы образования критического зародыша W :

$$J = J_0 \exp(-W/kT), \quad (1.5)$$

где k – постоянная Больцмана.

На стадии кристаллизации свободная энергия системы уменьшается, так как этот процесс течет самопроизвольно. На этой стадии важную роль играет, во-первых, скорость диффузии вещества из объема маточной фазы к поверхности частицы и, во-вторых, скорость присоединения молекул к поверхности. В зависимости от условий протекания кристаллизации могут реализоваться два крайних режима роста частиц: диффузионный и кинетический. Диффузионный режим реализуется, когда скорость роста частиц лимитируется скоростью диффузии, а кинетический – когда скорость роста определяется процессами на поверхности частиц. Но, как показали исследования, в реальных системах обычно не возникает существенных кинетических затруднений росту кристаллов при малых пересыщениях. Это связано с реальной дефектной структурой кристаллов.

В итоге размеры частиц дисперсной фазы определяются соотношением скорости образования и скорости роста зародышей. Чем выше скорость образования зародышей, тем больше их образуется до истощения раствора и тем меньше остаётся материала на их дальнейший рост.

Если в системе есть поверхности (стенки сосуда, посторонние включения), то более вероятен гетерогенный механизм зародышеобразования. Работа гетерогенного зародышеобразования может быть существенно ниже работы гомогенного образования зародышей. Это зависит от смачиваемости поверхности новой фазой и даже от её шероховатости. При хорошем смачивании возникновение этой новой фазы может происходить при весьма малых пересыщениях, при которых в гомогенной системе этот процесс невозможен.

Физическая конденсация – прямая конденсация паров жидкости путем их охлаждения или адиабатического расширения, а также замены растворителя. Путем физической конденсации в естественных условиях возникают облака, туман. При понижении температуры давление пара над жидкостью (твердым телом) может стать выше равновесного, и в газовой фазе возникает новая жидкая (твердая) фаза и образуется туман (дым). Таким путем получают, например, маскировочные аэрозоли, образующиеся при охлаждении паров P_2O_5 , ZnO и других веществ.

При пропускании паров вещества через жидкость, содержащую стабилизатор, можно также получить устойчивый золь. Так, при пропускании паров ртути, серы, селена в холодную воду образуются их коллоидные растворы. Более совершенный метод основан на совместной конденсации паров диспергируемого вещества и дисперсионной среды на сильно охлаждаемой поверхности в вакууме. Поверхность покрывается твердой смесью веществ, и при оттаивании образуется соответствующий золь. Таким путем получают гидрозоли металлов, неметаллов и органоэзоли в эфире, бензоле, гексане. Однако такой способ получения приводит к образованию неоднородных по размерам и в большинстве грубодисперсных систем.

К физической конденсации относится и метод замены растворителя, который широко используется для получения золей.

Этот метод, как и предыдущие, основан на таком изменении параметров системы, при котором химический потенциал компонента в дисперсионной среде становится выше равновесного, и тенденция к переходу в равновесное состояние приводит к образованию твердой фазы. Для получения золя вещество растворяют в подходящем растворителе, затем добавляют вторую жидкость, являющуюся плохим растворителем для вещества, но хорошо смешивающуюся с исходным растворителем. Растворенное вначале вещество выделяется из раствора в высокодисперсном состоянии. Так, если насыщенный молекулярный раствор серы в этиловом спирте влить в большой объем воды, то полученный в водно-спиртовой смеси раствор оказывается уже пересыщенным. Пересыщение ведет к агрегированию молекул серы с образованием частиц новой фазы. Таким способом получают золи канифоли, фосфора, мышьяка, ацетилцеллюлозы и многих органических веществ.

Химическая конденсация основана на выделении новой фазы из пересыщенного раствора, при этом вещество, образующее дисперсную фазу, появляется в результате химической реакции. Таким образом, любая химическая реакция, идущая с образованием новой фазы, может быть источником получения коллоидной системы.

Обычно считается, что образование коллоидной системы в результате конденсации является не чем иным, как процессом кри-

сталлизации, а образовавшиеся частицы представляют собой мельчайшие кристаллики.

Образование этих кристаллов протекает в две стадии:

1) образование зародышей (центров кристаллизации) в пересыщенном растворе;

2) рост зародышей, что приводит к образованию крупных кристаллов.

Скорость образования зародышей пропорциональна пересыщению раствора. При этом важную роль играет наличие чужеродных мельчайших пылинок в системе, на которых и начинается кристаллизация. Очень важно не допустить неограниченного роста кристаллов и выделения их из дисперсионной среды. Поэтому все усилия при проведении химической конденсации сводятся к тому, чтобы задержать рост частичек на нужном пределе, т.е. управлять процессом их формирования. В первый момент после проведения реакции образуется истинный пересыщенный раствор нового вещества, затем начинается образование центров кристаллизации и рост зародышей. Образование зародышей и их рост идут непрерывно, пока весь запас образовавшегося вещества не будет истрачен. Неизбежное следствие такого порядка кристаллизации – полидисперсность коллоидной системы.

Первоначально возникшие кристаллы достигают наиболее крупных размеров к концу процесса формирования новой фазы; появившиеся в последний момент зародыши будут сравнительно невелики. Чем больше скорость образования центров кристаллизации и меньше скорость их роста, тем выше средняя дисперсность возникающей коллоидной системы, и наоборот. Для получения высокодисперсной системы необходимо, чтобы скорость образования зародышей была намного больше, чем скорость роста кристаллов.

В связи с изложенным при использовании метода химической конденсации важное значение приобретают концентрация раствора реагирующих веществ, порядок сливания, скорость сливания, соотношение компонентов, температура, случайные примеси и др.; все эти факторы оказывают влияние на формирование дисперсной фазы. Оптимальные условия обычно находят опытным путем. Так,

для получения высокодисперсной системы следует вливать концентрированный раствор одного компонента в очень разбавленный раствор другого при интенсивном перемешивании.

Все рассмотренные выше методы используются для получения золей.

Строение мицеллы лиофобного золя. Как уже отмечалось, в процессе образования коллоидного раствора необходимо остановить рост зародышей твердой фазы в дисперсионной среде так, чтобы они имели размер от 1 до 1 000 нм (10^{-6} – 10^{-9} м). Для этого в системе должен быть стабилизатор. В качестве стабилизатора может выступать либо один из участников реакции (электролит), либо постороннее вещество, вводимое в систему. Стабилизация осуществляется за счет возникновения двойного электрического слоя (ДЭС) и формирования вокруг кристалла ионно-сольватной оболочки.

Здесь возможны два основных механизма образования ДЭС:

1) за счет избирательной адсорбции ионов на поверхности в соответствии с правилом Фаянса;

2) за счет диссоциации поверхностных групп твердой поверхности.

Оба процесса идут самопроизвольно.

Рассмотрим некоторые примеры.

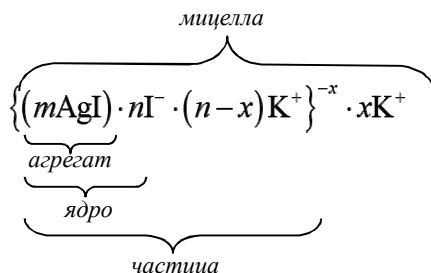
1. Образование золя AgI: $\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{KNO}_3 + \text{AgI} \downarrow$.

Если к раствору KI медленно, по каплям, прибавлять раствор AgNO_3 , то образующиеся молекулы AgI начинают агрегироваться (для малорастворимых солей энергия гидратации всегда меньше энергии кристаллической решетки). На образующихся агрегатах самопроизвольно адсорбируются ионы I^- (так как в избытке KI), которые достраивают кристаллическую решетку. Они находятся на поверхности твердой фазы, придают ей заряд и называются *потенциалопределяющими*. Этот процесс происходит в соответствии с правилом Фаянса: *на твердой поверхности из раствора в первую очередь адсорбируются те ионы, которые могут достраивать кристаллическую решетку или изоморфные им.*

Агрегат вместе с адсорбированными на нем ионами составляет ядро мицеллы. Так как ядро мицеллы имеет заряд, то к нему сила-

ми электростатической природы притягиваются *противоионы*, в данном случае ионы K^+ . Часть из них находится в непосредственной близости от ядра в адсорбционном слое и при движении в электрическом поле движется вместе с ядром. Ядро вместе с этой частью противоионов называют собственно коллоидной частицей; она имеет заряд, в данном случае отрицательный. Остальные противоионы, находящиеся ближе к периферической части мицеллы, образуют диффузный слой. Эти ионы слабо связаны с ядром и не движутся с ним в электрическом поле. Граница между диффузным слоем и собственно коллоидной частицей, по которой мицелла разрывается при электрофорезе, называется плоскостью или границей скольжения.

В данном случае можно написать следующую формулу мицеллы:

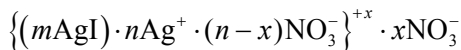


На первом месте в круглых скобках указывается вещество, из которого построена частица, m — это число агрегированных молекул, n — число потенциалопределяющих ионов, $(n-x)$ — число противоионов в адсорбционном слое, x — число противоионов в диффузном слое. Фигурные скобки определяют границу скольжения — границу коллоидной частицы.

При движении в дисперсионной среде часть противоионов (диффузный слой) отстает и движется, по сути, коллоидная частица. Она имеет заряд, величина его равна ζ — потенциалу, а знак совпадает с зарядом ядра. В данном случае он отрицательный.

Если теперь к раствору $AgNO_3$ (он в избытке) медленно прибавлять раствор KI , то на поверхности образующихся кристалли-

ков адсорбируются ионы Ag^+ , и ядро мицеллы заряжается положительно, а противоионами будут ионы NO_3^- . Получается золь, мицелла которого имеет следующую формулу:

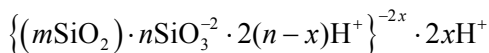


коллоидная частица заряжена положительно.

2. Образование золь кремниевой кислоты. Мицелла этого золь возникает за счет диссоциации вещества дисперсной фазы. Расположенные на поверхности молекулы SiO_2 , реагируя с водой, образуют кремниевую кислоту, которая диссоциирует:



Все образовавшиеся ионы SiO_3^{2-} (n ионов) прочно связаны с ядром и являются потенциалопределяющими. Противоионами служат H^+ -ионы, общее их число $2n$, часть их $2(n-x)$ – в адсорбционном слое, часть $2x$ – в диффузном. Мицелла имеет следующую формулу:



1.2. Методы диспергирования

Диспергированием называют такое измельчение твердых или жидких тел в инертной среде, при котором резко повышается дисперсность и образуются дисперсные системы, обладающие значительной удельной межфазной поверхностью. В отличие от растворения диспергирование происходит, как правило, не самопроизвольно, а с затратой внешней работы. Расходуемая в этом процессе энергия идет на преодоление межмолекулярных сил и образование новой поверхности. Заключительным этапом образования лиофобного золь являются адсорбция стабилизатора и формирование слоя противоионов.

При диспергировании твердое тело деформируется, и на его поверхности возникают микротрещины. Это происходит обычно в слабых местах кристаллической решетки: на границах между мик-

рокристалликами, неоднородностях и дефектах структуры. Развитие микротрещин и микрощелей под действием деформирующих сил происходит легче, если из среды, в которой ведется диспергирование, на поверхности адсорбируются ионы или молекулы поверхностно-активных веществ. Они проникают в устья микротрещин, как бы раздвигая их, и способствуют диспергированию. Кроме того, адсорбированные частицы экранируют силы сцепления, действующие между противоположными поверхностями щели.

Облегчение диспергирования под влиянием адсорбции получило название эффекта Ребиндера или адсорбционного понижения прочности, а вещества, повышающие эффективность диспергирования, называются понизителями прочности. Адсорбционное понижение прочности имеет большое практическое значение. Оно используется не только при получении дисперсных систем, но и при бурении горных пород, обработке металлов.

Полная работа измельчения, по П.А. Ребиндеру, равна сумме работы деформации твердого тела и работы образования новых поверхностей:

$$W = W_1 + W_2 = KV + \sigma^* \Delta s,$$

где V – объём измельченного материала; σ^* – удельная работа измельчения; K – коэффициент пропорциональности, равный работе деформирования единицы объема твердого тела; Δs – новая образующаяся поверхность.

Как видно, при диспергировании свободная энергия системы возрастает. Это ведет к возникновению самопроизвольного процесса, уменьшающего эту энергию, поэтому частицы начинают слипаться и общая поверхность дисперсной фазы уменьшается. Конкуренция процессов дробления и укрупнения и определяет получаемый размер частиц.

При дроблении и истирании получают порошки, размер частиц которых не меньше нескольких микрометров. Этот предел обусловлен тем, что при механическом измельчении происходит и склеивание частиц. Если в систему добавить третий компонент – понизитель твердости (например, сахар, мочевины), который к тому же может являться стабилизатором, то степень дисперсности

увеличивается. Однако методами диспергирования редко удается получить системы, у которых частицы были бы меньше 1 мкм.

В лабораторных и промышленных условиях диспергирование осуществляется в дробилках, жерновах, шаровых и коллоидных мельницах. Такие методы широко применяются в цементной, пищевой, кондитерской промышленности, в производстве минеральных красок, графита, фармацевтических и косметических препаратов.

Широко применяется в настоящее время ультразвуковой метод, когда диспергирование осуществляется за счет разрывающих усилий. Таким путем получают органозоли легкоплавких металлов и сплавов, гидрозоли серы, гипса, графита, различных полимеров, гидроксидов металлов.

Разработаны электрические методы получения коллоидных систем. Г. Бредигом был предложен метод электрораспыления. Он основан на образовании вольтовой дуги между электродами из диспергируемого металла, помещенными в воду. Вещество электродов распыляется, превращаясь в пар, а затем конденсируется в дисперсионной среде, образуя коллоидные частицы. Этот метод соединяет в себе черты диспергационных и конденсационных методов. Дальнейшее усовершенствование этого метода позволяет получать не только гидрозоли, но и органозоли. Полученный этим способом золь гидроксида железа применяют для очистки речной воды.

Процессы диспергирования непрерывно протекают и в природе. Под действием гидродинамических и аэродинамических факторов (прибой океанов, морей, озер, течение рек, ветер) идет непрерывное дробление скал до валунов, гальки, песка и дальше вплоть до частиц коллоидных размеров. Ледники истирают подстилающие породы. Огромные массы осадочных пород – глины, лёсс – представляют собой продукты диспергирования твердых пород под влиянием механического и химического воздействия (выветривание под действием воды и диоксида углерода). Могучим фактором диспергирования твердых тел в природе является расширение воды при замерзании. Проникая в трещины горных пород и замерзая в них, вода вызывает их дробление. Под воздействием различных факторов на поверхности земли происходит окисление и диспергирование остатков отмерших растений.

Самопроизвольное диспергирование

В некоторых случаях твердое тело или жидкость могут самопроизвольно диспергироваться в жидкой среде с образованием двухфазной, но термодинамически устойчивой коллоидной или микрогетерогенной системы. Такие системы предложено называть лиофильными коллоидами, поскольку в них достаточно сильно выражено взаимодействие между дисперсной фазой и средой.

Изменение свободной энергии системы при постоянном объеме происходит за счет изменения внутренней энергии системы и изменения энтропии:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (1.6)$$

При образовании дисперсной фазы внутренняя энергия возрастает за счет возрастания поверхности раздела фаз:

$$\Delta U = \sigma \cdot \Delta s,$$

где Δs – изменение поверхности раздела фаз, а энтропия изменяется за счет участия дисперсных частиц в броуновском движении. И соотношение между ΔU и $T\Delta S$ (здесь ΔS – изменение энтропии) определяет знак ΔF .

Для сферических частиц с радиусом r возрастание внутренней энергии равно

$$\Delta U = \sigma \Delta s = \sigma N_1 4\pi r^2, \quad (1.7)$$

где N_1 – количество молей дисперсных частиц.

Изменение энтропии принимается равным изменению энтропии смешения при образовании идеального (регулярного) раствора

$$\Delta S = R(N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2}), \quad (1.8)$$

где N_2 – число молей растворителя.

Учитывая, что $N_1 \ll N_2$, можно записать

$$\Delta S = RN_1 \left(\ln \frac{N_2}{N_1} + 1 \right). \quad (1.9)$$

Если число молей дисперсных частиц выразить через число частиц n_1 и число Авогадро $N_1 = \frac{n_1}{N_a}$, то

$$\Delta S = kn_1 \left(\ln \frac{N_2}{N_1} + 1 \right). \quad (1.10)$$

Обозначив $\ln(\frac{N_2}{N_1} + 1) = \beta$, получим выражение для изменения энтропии при броуновском движении дисперсных частиц:

$$\Delta S = k\beta n_1. \quad (1.11)$$

Тогда общее изменение свободной энергии при образовании дисперсной системы с n_1 частиц с радиусом r можно представить в виде

$$\Delta F = 4\pi r^2 \sigma n_1 - k\beta n_1 T = n_1 (4\pi r^2 \sigma - k\beta T). \quad (1.12)$$

Анализ уравнения (1.12) показывает, что если поверхностное натяжение σ велико, то по мере уменьшения размеров частиц происходит рост внутренней энергии за счет увеличения поверхности. Роль энтропийного фактора незначительна при всех размерах частиц, превышающих молекулярные размеры.

Если поверхностное натяжение σ мало, то прирост энтропии будет преобладать над изменением внутренней энергии и появляется область состояний, при которых $\Delta F < 0$, т.е. термодинамически более выгодных, чем исходные макроскопические фазы. Таким образом, самопроизвольное диспергирование возможно, согласно критерию Ребиндера–Щукина, если

$$4\pi r^2 \sigma < \beta kT. \quad (1.13)$$

Дисперсные системы, образующиеся при самопроизвольном диспергировании, были названы Ребиндером *лиофильными*.

К этой группе относятся микроэмульсии; критические эмульсии, возникающие самопроизвольно при температурах, близких к критическим; высокодисперсные золи парафина в углеводородах и мицеллообразующие ПАВ. Эти системы термодинамически устойчивы и могут существовать длительное время без заметных изменений.

Однако самодиспергирование идет не до молекул. Так, при разбавлении водой эмульсолов отдельные молекулы углеводородов не могут существовать в системе из-за нерастворимости углеводорода в воде. По этой причине образовавшиеся молекулы тотчас слипаются друг с другом в капельки. Таким образом, одновременно протекают два противоположно направленных процесса – растворение до молекул и слипание их в агрегаты, которые могут адсорбировать поверхностно-активные вещества. При установлении равновесия между обоими процессами получается устойчивая равновесная эмульсия.

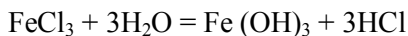
1.3. Лабораторная работа «Получение лиофобных зольей»

Цель работы: получить конденсационным методом лиофобные золи (по указанию преподавателя), определить знак заряда коллоидной частицы и записать формулу мицеллы этих зольей.

Получаем следующие золи:

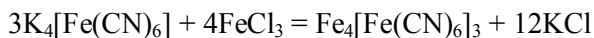
1. Золь гидроксида железа.

К 85 мл кипящей воды прилить по каплям 15 мл двухпроцентного раствора хлорного железа и довести до кипения:



2. Золь берлинской лазури.

К 5 мл 0,0025 М раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ прибавить по каплям двухпроцентный раствор хлорного железа:



3. Золь берлинской лазури методом пептизации.

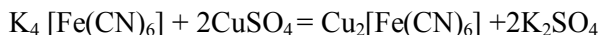
К 10 мл однопроцентного хлорного железа прилить по каплям 5 мл насыщенного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Образующийся осадок берлинской лазури отфильтровать и промыть водой на фильтре. Удалить фильтрат и залить осадок на фильтре 0,1 М раствором щавелевой кислоты. Осадок быстро пептизируется щавелевой кислотой и через фильтр проходит синий золь берлинской лазури. Потенциалопределяющими ионами в данном случае являются анионы щавелевой кислоты.

4. Золь серы (метод замены растворителя).

К 50 мл дистиллированной воды прилить по каплям 5 мл насыщенного раствора серы в спирте. На примере этого золя можно наблюдать конус Тиндаля.

5. Золь железосинеродистой меди.

К 10 мл 0,0025 М раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ прибавить несколько капель двухпроцентного раствора сульфата меди. Получается коричнево-красный золь железосинеродистой меди.



Чтобы записать формулы мицелл полученных золей, следует определить знак заряда коллоидной частицы.

В окрашенных золях знак заряда коллоидных частиц можно определить методом капиллярного анализа. Он основан на том, что при погружении в воду целлюлозные стенки капилляров фильтровальной бумаги заряжаются отрицательно. Если на листок фильтровальной бумаги нанести каплю исследуемого золя, то после всасывания капли положительно заряженные частицы адсорбируются на бумаге, в результате чего получается окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно. Золь с отрицательно заряженными частицами не адсорбируется бумагой и образует равномерно окрашенное пятно.

1.4. Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение понятия «дисперсная система». Чем можно охарактеризовать дисперсность этих систем?

2. В чем принципиальное различие между лиофобными и лиофильными золями? Можно ли лиофобные золи получить самопроизвольным диспергированием?

3. В чем сущность конденсационных методов? Какими способами можно создать пересыщение в системе?

4. Какие методы лежат в основе получения золя серы, золей берлинской лазури и гидроксида железа?

5. Какие условия следует соблюдать, чтобы получить высокодисперсный лиофобный золь?

6. Какие ионы являются потенциалопределяющими и почему?

7. Что такое мицелла? Каково строение мицелл золей, которые Вы будете получать? Какой ион является потенциалопределяющим и почему у мицелл золя берлинской лазури, полученного методом пептизации, потенциалопределяющим ионом является $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$?

8. В чем заключается явление опалесценции? Почему у золя гидроксида железа конус Тиндаля слабый?

9. Чем отличается процесс диспергирования от растворения?

10. В каком случае золь можно получить методом пептизации?

Глава 2. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Молекулярно-кинетическая теория изучает законы самопроизвольного движения молекул. Подчиняемость систем этим законам проявляется в таких явлениях, как диффузия, осмос, броуновское движение, седиментационное равновесие.

Броуновское движение (открыто Р. Броуном в 1828 г.) – хаотическое движение частиц, не затухающее во времени (рис. 2.1). В коллоидных системах оно связано с нескомпенсированностью импульсов теплового движения частиц дисперсионной среды о поверхность коллоидной частицы. Появляющаяся результирующая сила вызывает смещение частицы.

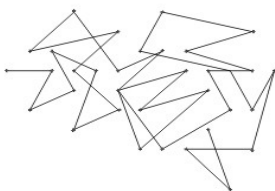


Рис. 2.1. Броуновское движение частицы

Для количественной оценки броуновского движения согласно теории Эйнштейна–Смолуховского (1905–1906 гг.) используется величина среднеквадратичного смещения (сдвига) частицы:

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{\frac{(\Delta x_1)^2 + (\Delta x_2)^2 + \dots + (\Delta x_n)^2}{n}}, \quad (2.1)$$

где $\Delta x_1, \dots, \Delta x_n$ – проекции смещения частицы на ось x ; n – число проекций.

Средний сдвиг для частиц высокодисперсных систем размером 10^{-9} – 10^{-7} м (1–100 нм) может достигать нескольких миллиметров. Для среднedisперсных систем средний сдвиг составляет единицы или доли микрометров. Если размер частиц превышает 10^{-5} м (10 мкм), броуновским движением можно пренебречь.

Хаотическое движение частицы происходит в определенном объеме пространства, возрастающем во времени. В проекции на горизонтальную плоскость он соответствует возрастающей площади, пропорциональной квадрату среднего сдвига ($\Delta \bar{x}^2$). В отличие от реального пути частицы, которая меняет направление движения до 10^{20} раз в секунду, величину $\Delta \bar{x}^2$ можно вычислить на основании статистических законов. Теория Эйнштейна, получившая многочисленные и неоспоримые доказательства, для сферической частицы с радиусом r дает выражение

$$\Delta \bar{x}^2 = \frac{RT}{3\pi\eta rN} t, \quad (2.2)$$

где T – абсолютная температура; η – коэффициент вязкости среды; N – число Авогадро, t – время наблюдения.

Диффузия – самопроизвольный процесс выравнивания концентраций в системе, приводящий к установлению равенства химического потенциала каждого компонента во всех элементах объема.

Согласно первому закону Фика количество вещества dn_i , переносимое через поперечное сечение S , пропорционально градиенту концентраций:

$$dn_i = -D_i S \frac{dC_i}{dx} dt. \quad (2.3)$$

Коэффициент пропорциональности D_i называется коэффициентом диффузии и определяется как количество вещества, переносимое через 1 см^2 за 1 с при единичном $\text{grad } C$. Коэффициент диффузии является количественной мерой диффузии в стандартных условиях. Для коллоидной частицы с радиусом r , движущейся в дисперсионной среде с определенной вязкостью η , согласно теории Эйнштейна–Смолуховского

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta rN} \quad (2.4)$$

Порядок величин D составляет 10^{-5} для молекул и ионов и 10^{-7} – 10^{-9} см²/с для коллоидных частиц, так как размеры коллоидных частиц значительно превышают размеры молекул. Таким образом, коллоидные растворы в отличие от истинных могут обнаруживать лишь незначительную диффузию.

Уравнение Эйнштейна для диффузии позволяет найти простую связь между коэффициентом диффузии и средним сдвигом частицы при броуновском движении:

$$\Delta \bar{x}^2 = 2Dt. \quad (2.5)$$

Уравнение (2.5) имеет огромное значение, так как оно позволяет определить коэффициент диффузии в случаях, когда экспериментальное измерение D затруднено по среднему сдвигу $\Delta \bar{x}$, а также рассчитать размеры частиц.

Осмоз – односторонняя диффузия молекул растворителя через полупроницаемую мембрану при условии разности концентраций раствора по обе стороны мембраны. В результате перемещения жидкости в емкости создается избыточное давление π , называемое осмотическим. Осмотическое давление – это избыточное давление над раствором, которое необходимо для исключения переноса растворителя через мембрану.

Для идеальных растворов осмотическое давление определяется по уравнению Вант–Гоффа:

$$\pi = cRT, \quad (2.6)$$

где c – концентрация раствора, моль/л (моль/м³).

Уравнение Вант–Гоффа справедливо и для коллоидных систем, но вместо молярной концентрации c используется частичная концентрация ν – число коллоидных частиц в единице объема (м³).

$$\pi = \nu RT. \quad (2.7)$$

Частичные концентрации в коллоидных растворах очень малы (на 2–3 порядка ниже, чем в истинных растворах), поэтому осмотическое давление в коллоидах трудно измерить: оно мало и непостоянно.

Седиментационно-диффузионное равновесие относится еще к одному из явлений, связанных с молекулярно-кинетическими свой-

ствами дисперсных систем. Однако более крупные размеры коллоидных частиц приводят к некоторым особенностям. Это, во-первых, влияние на частицы дисперсной фазы силы тяжести, что приводит или к их седиментации, или всплыванию в зависимости от соотношения плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды. Во-вторых, более медленная диффузия частиц в коллоидных растворах. В зависимости от размеров частиц возможны три случая.

1. Частицы равномерно распределены в дисперсной системе. Сила тяжести не влияет на их распределение или это влияние настолько незначительно, что за время наблюдения распределение практически не меняется. Данное положение характерно для коллоидных систем с размерами частиц 10^{-7} – 10^{-9} м. Частицы таких размеров удерживаются броуновским движением во взвешенном состоянии. Их концентрация во всем объеме остается постоянной – такие системы относятся к седиментационно устойчивым системам.

2. Устанавливается равновесие между процессами оседания частиц в поле силы тяжести и их диффузии в результате теплового движения, что соответствует равновесному распределению концентрации частиц дисперсной фазы во внешнем поле – седиментационно-диффузионному равновесию.

3. В грубодисперсных системах, в которых плотность дисперсной фазы больше плотности дисперсионной среды, частицы оседают под действием силы тяжести намного быстрее, чем они смещаются в результате броуновского движения. Происходит полная седиментация (оседание) частиц. Такие частицы имеют размер более 10^{-6} м.

В состоянии седиментационно-диффузионного равновесия распределение частиц по высоте описывается гипсометрическим законом:

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{mg(h_2 - h_1)N(\rho - \rho_o)}{RT\rho}, \quad (2.8)$$

где v_1, v_2 – частичные концентрации на высоте h_1 и h_2 соответственно; g – ускорение свободного падения; ρ и ρ_o – плотности

дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно; N – число Авогадро.

Учитывая, что $\frac{m}{\rho} = V$; $\frac{R}{N} = k$, где V – объем частицы, k – константа Больцмана,

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{Vg(h_2 - h_1)(\rho - \rho_0)}{kT}. \quad (2.9)$$

Таким образом, коллоидные системы, так же как и истинные растворы, обладают молекулярно-кинетическими свойствами, но в коллоидах эти свойства выражены слабее из-за больших размеров частиц и, соответственно, малых частичных концентраций, и они характеризуются непостоянством значений. Подчиняемость дисперсных систем молекулярно-кинетическим законам позволяет ученым подтвердить правильность этих законов, подтвердить статистический характер второго закона термодинамики и определить число Авогадро и дает возможность определить важнейшую характеристику коллоидной системы – ее дисперсность.

2.1. Дисперсионный анализ грубодисперсных порошков методом седиментации

Многие физико-химические свойства вещества зависят от степени его дисперсности. Так, например, растворимость вещества значительно увеличивается с уменьшением размера его частиц ниже определенного предела. Скорость диффузии частиц дисперсной фазы повышается с увеличением его дисперсности. Окраска многих коллоидов изменяется в зависимости от размеров частиц. Дисперсность веществ играет важную роль во многих технологических процессах: качество цемента зависит от размеров составляющих его частиц, кроющая способность красок определяется степенью измельченности пигмента.

Определение размеров частиц и получение данных о распределении частиц по определенным размерам является задачей *дисперс-*

сионного анализа. Дисперсионный анализ осуществляется различными методами. Для определения размеров крупных частиц (> 50 мкм) используют ситовой метод. Набор сит из тонкой проволоки или шелка позволяет разделить частицы на фракции, ограниченные размерами отверстий. Размеры частиц определяются и микроскопическими методами: при помощи обычного микроскопа – в грубодисперсных системах; при помощи ультрамикроскопа или нефелометра – в коллоидно-дисперсных системах.

Наибольшее распространение получили методы *седиментационного анализа*, основанные на определении скорости оседания частиц под действием силы тяжести.

Для характеристики полидисперсных систем применяют так называемые *интегральные и дифференциальные функции распределения*.

Интегральная функция распределения $Q(r)$ показывает содержание (в мас. %) в суспензии частиц данного и большего радиуса r . Описывающая эту функцию интегральная кривая (рис. 2.2) позволяет быстро определять для данной дисперсной системы весовое содержание частиц любой фракции.

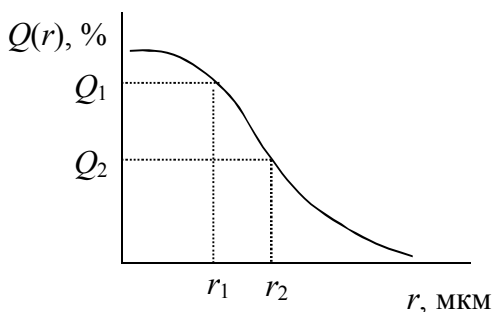


Рис. 2.2. Интегральная кривая распределения частиц по размерам

Разность ординат Q_1 и Q_2 представляет массовое содержание фракции с размером частиц в интервале r_1 и r_2 . Точка перегиба интегральной кривой, обычно имеющей S-образную форму, отвечает наиболее вероятному размеру частиц, содержащихся в данной дисперсной системе.

Более наглядное представление о фракционном составе дисперсной системы дает дифференциальная кривая распределения, представляющая собой зависимость функции распределения $F(r) = |dQ/dr|$ в пределе $|\Delta Q/\Delta r|$ от радиуса частиц r (рис. 2.3). По форме дифференциальная кривая чаще всего является статистической кривой распределения с одним максимумом, но она может быть и другой. Чем уже интервал радиусов на дифференциальной кривой распределения и чем выше ее максимум, тем ближе дисперсная система к монодисперсной (кривая 1); наоборот, чем кривая более растянута и чем ниже ее максимум, тем система более полидисперсная (кривая 2).

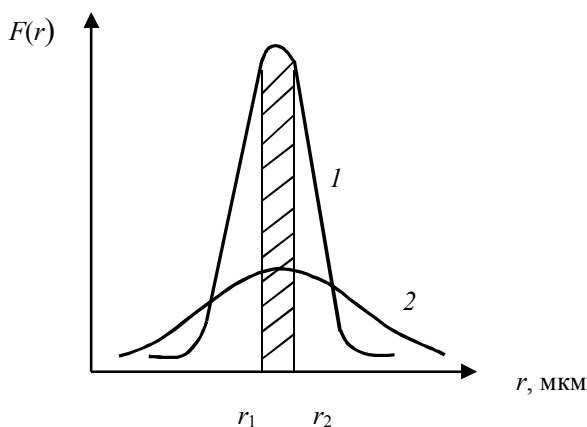


Рис. 2.3. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам

Положение максимума на дифференциальной кривой соответствует радиусу частиц, преобладающих в данной суспензии. Площадь, ограниченная дифференциальной кривой и осью абсцисс, дает общее количество (100%) частиц всех размеров, а площадь криволинейной трапеции, ограниченной какими-либо двумя значениями радиусов r_1 и r_2 , — процентное содержание в суспензии частиц в интервале радиусов от r_1 до r_2 .

2.1.1. Основы седиментационного анализа

При оседании (седиментации) частиц в поле силы тяжести их движение осуществляется под действием силы F_g , равной весу частиц в данной среде. Для частиц сферической формы с радиусом r сила тяжести

$$F_g = \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho - \rho_0), \quad (2.10)$$

где g – ускорение свободного падения; ρ и ρ_0 – плотности вещества частицы и дисперсионной среды соответственно.

Движению частиц в вязкой среде противодействует сила вязкого сопротивления среды, определяемая законом Стокса

$$F_C = 6\pi r \eta u, \quad (2.11)$$

где η – вязкость дисперсионной среды; u – скорость движения частицы.

Сила вязкого сопротивления F_C возрастает с увеличением скорости частицы до тех пор, пока не достигнет значения силы тяжести F_g . С этого момента частица начнет двигаться с постоянной скоростью u . Найдем ее значение, приравняв уравнения (2.10) и (2.11):

$$u = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}. \quad (2.12)$$

Отсюда радиус частицы равен

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}} u. \quad (2.13)$$

Все величины под корнем, кроме скорости u , постоянны, поэтому обозначим

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}, \text{ тогда } r = K\sqrt{u}. \quad (2.14)$$

Если известен путь частицы H и время t , за которое она его проходит, то

$$r = K \sqrt{\frac{H}{t}}. \quad (2.15)$$

Уравнения (2.10)–(2.15) справедливы при следующих условиях.

1. *Частицы имеют сферическую форму.* Реальные суспензии содержат частицы, отличающиеся по форме от сферической. При исследовании таких суспензий методом седиментационного анализа радиус частицы, рассчитанный по уравнению (2.15), представляет собой радиус воображаемых шарообразных частиц из того же материала, оседающих с той же скоростью, что и частицы изучаемой суспензии. Вычисленный таким образом радиус называется *эквивалентным*.

2. *Отсутствует взаимодействие между частицами.* Это условие соблюдается в случае малых концентраций, когда расстояние между частицами превышает их размеры не менее, чем в 10 раз. Поэтому седиментационный анализ суспензий следует проводить при небольших концентрациях (0,5–2,0 мас. %).

3. *Отсутствует скольжение дисперсионной среды по поверхности частиц дисперсной фазы.* При наличии трения между дисперсной фазой и дисперсионной средой образуется некоторый градиент скорости. Но если жидкость хорошо смачивает твердые частицы, то молекулы жидкости, расположенные на твердой поверхности, движутся вместе с частицей и скольжение происходит между слоями жидкости. Это учитывается в уравнении Стокса коэффициентом вязкости. Поэтому в седиментационном анализе рекомендуется использовать жидкость, хорошо смачивающую твердые частицы.

4. *Движение частиц должно быть ламинарным с постоянной скоростью.* В связи с этим седиментационный анализ применяется для частиц с размерами от 1 до 100 мкм. Более крупные частицы большую часть пути движутся равноускоренно, возможна турбулизация жидкости. Частицы размером менее 1 мкм оседают крайне медленно и могут образовывать седиментационно-устойчивые системы, в которых оседанию частиц препятствует броуновское движение.

Седиментационный анализ сводится к определению скорости накопления осадка от времени, т.е. к установлению зависимости массы выпавшего осадка m от времени оседания t .

Рассмотрим процесс седиментации в монодисперсной системе. В этом случае оседание частиц может быть представлено прямой линией ОА, выходящей из начала координат (рис. 2.4, а). Тангенс угла наклона ее характеризует скорость накопления осадка:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{dm}{dt} = k = \text{const}.$$

При достижении времени $t_1 = H/u$ весь порошок полностью оседает.

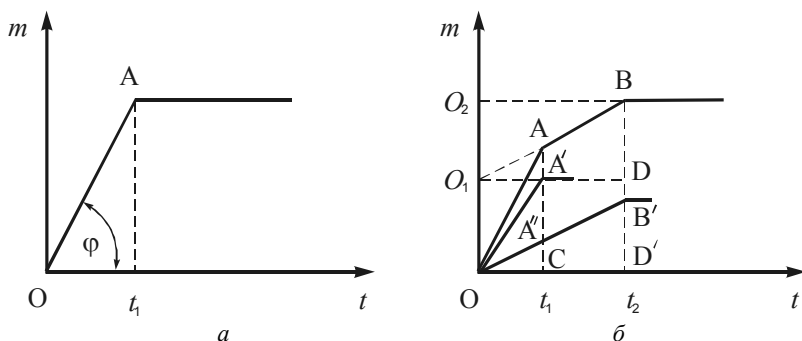


Рис. 2.4. Кривые оседания монодисперсной (а) и бидисперсной (б) суспензии

В бидисперсной системе, состоящей из двух монодисперсных фракций, частицы разного размера оседают одновременно. Кривая оседания в этом случае представляет собой ломаную линию ОАВ (рис. 2.4, б). За время t_1 будут оседать одновременно крупные и мелкие частицы. Общее увеличение массы седиментационного осадка за это время будет происходить по прямой ОА. К моменту времени t_1 осядут все крупные частицы и на кривой седиментации появится излом (точка А). Линия АВ отражает седиментацию мелкой фракции. Переносим ее в начало координат, получим зависи-

мость, отражающую оседание только мелкой фракции. Эта зависимость представлена на рис. 2.4, б прямой OB' . Общее увеличение массы седиментационного осадка за время t_1 будет происходить по прямой OA , полученной сложением ординат линий OA' и OA'' . Из рис. 2.4, б видно, что отрезок ординаты OO_1 равен массе наиболее крупных частиц m_1 , а O_1O_2 – массе частиц меньших размеров m_2 ($OO_1 = A'C$; $O_1O_2 = B'D' = BD$). Отсюда следует, что продолжение линейной зависимости осаждения мелкой (второй) фракции (прямая AB) до пересечения с осью ординат приводит к разделению последней на отрезки, отвечающие массам последовательно осажденных фракций. Размеры этих двух фракций могут быть вычислены по временам их полного осаждения t_1 и t_2 ; если высота оседания H , то по уравнению (2.15).

$$r_1 = K \sqrt{\frac{H}{t_1}}, \quad r_2 = K \sqrt{\frac{H}{t_2}}.$$

В полидисперсной системе частицы различных радиусов оседают одновременно, но с разными скоростями. Если считать, что частицы оседают независимо друг от друга, то можно представить кривую как наложение бесконечного числа кривых оседания монодисперсных систем, и, соответственно, кривая изменения веса осадка от времени имеет вид плавной кривой (рис. 2.5).

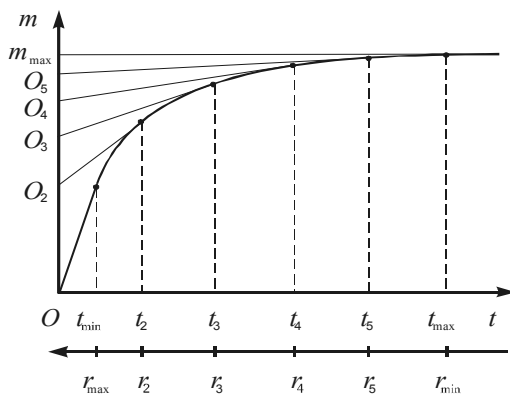


Рис. 2.5. Кривая оседания полидисперсной суспензии

Пользуясь кривой оседания, можно построить интегральную и дифференциальную кривые распределения и, таким образом, найти распределение частиц по размерам и определить фракционный состав исследуемого порошка.

Построение кривых распределения возможно двумя методами: графическим и аналитическим.

2.1.2. Графический метод обработки кривой оседания полидисперсной системы

В основе этого метода лежит графическое дифференцирование кривой оседания. Этот способ основан на уравнении Сведберга–Одена:

$$m_i = m'_i + m''_i = m'_i + \left(\frac{dm}{dt} \right) t_i. \quad (2.16)$$

Это уравнение описывает накопление осадка в процессе оседания частиц.

Пусть $r_i = K\sqrt{H/t_i}$ – радиус частиц, которые осели из суспензии с высоты H за время t_i . Очевидно, к моменту времени t_i осели все крупные частицы (с $r > r_i$), а также некоторая доля более мелких частиц (с $r < r_i$), осевших с меньшей высоты. Осадок на чашке весов в любой момент времени представляет сумму масс полностью осевших и выпавших частично фракций частиц. Тогда масса седиментационного осадка m_i , образовавшегося ко времени t_i , будет состоять из двух частей (рис. 2.6):

$$m_i = m'_i + m''_i = m'_i + \left(\frac{dm}{dt} \right) t_i. \quad (2.17)$$

Здесь m_i – масса частиц всех размеров, которые осели за время t_i , m''_i – масса частиц, радиус которых меньше r_i , но которые осели не полностью и еще продолжают оседать. Как видно из рис. 2.6, масса осадка в момент времени t_i изображается проекцией отрезка At_i на ось ординат (длиной OP), а касательная к точке A делит эту

проекцию на две части: отрезок $O'P$, равный $t_i \left(\frac{dm}{dt} \right)$ и представляющий массу частиц с радиусом $r_i < K \sqrt{\frac{H}{t_i}}$, и отрезок OO' , равный массе частиц, имеющих радиус $r_i \geq K \sqrt{\frac{H}{t_i}}$ и полностью осевших к моменту времени t_i . Таким образом, величина $m'_i = OO'$ графически представляет отрезок, отсекаемый на оси ординат касательной к кривой $m(t)$, а отношение отрезков OO' и $Om_{\max}$ $\left(\frac{OO'}{Om_{\max}} = Q \right)$ представляет долю содержания массы фракции с частицами крупнее тех, которые полностью выпали из суспензии к моменту времени t_i .

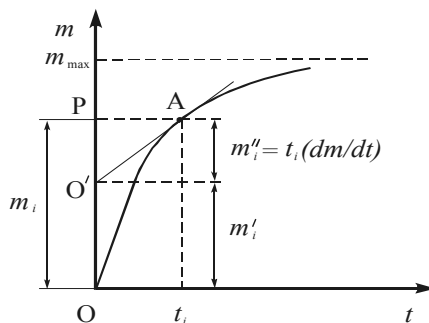


Рис. 2.6. К расчету размеров частиц по методу Сведберга–Одена

Проводя такие касательные и определяя для каждой из них значения m_i и размеры частиц r_i , завершающих оседание к моменту t_i , а затем рассчитывая величину $Q_i(\%) = \frac{OO'_i}{Om_{\max}} \cdot 100\%$, получают ин-

тегральную кривую распределения. Общий вид такой кривой представлен на рис. 2.7, а. Для построения интегральной (суммарной) кривой распределения на оси абсцисс откладывают значения эквивалентных радиусов, начиная с самых мелких частиц ($r_{\min}$) до

самых крупных ($r_{\max}$), а на оси ординат – нарастающее суммарное содержание (Q , %) всех частиц от наименьшего до данного радиуса включительно. Интегральная кривая распределения позволяет определить процентное содержание фракции. Например, для фракции, содержащей частицы от r_1 до r_2 (рис. 2.7, а), оно равно $\Delta Q = Q_1 - Q_2$.

Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам представляет собой зависимость функции распределения $F = \Delta Q / \Delta r$ от $r_{\text{ср}}$ (рис. 2.7, б). Для построения этой зависимости можно использовать интегральную кривую, определяя приращения ΔQ для серии фракций Δr . При этом полученное значение функции распределения $F = \Delta Q / \Delta r$ относят к среднему для данной фракции радиусу $r_{\text{ср}}$.

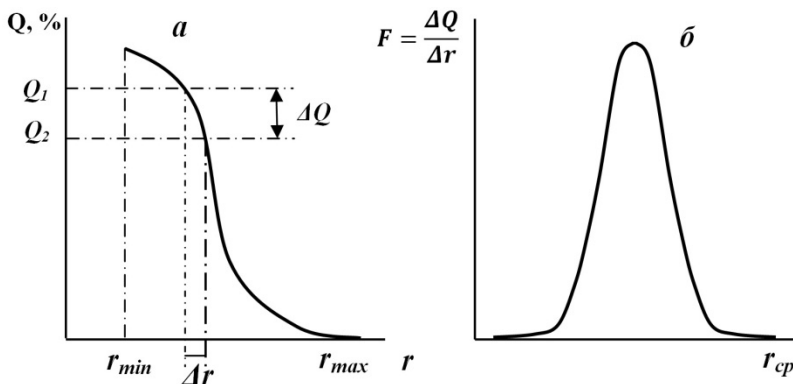


Рис. 2.7. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения частиц по размерам

Возможные ошибки при использовании графического метода расчета кривых распределения связаны с неточностью и некоторой субъективностью проведения касательных, особенно в области, близкой к насыщению (где кривая переходит в горизонтальную прямую). Кроме того, необходимость построения всей седиментационной кривой требует иногда значительного времени для прове-

дения эксперимента, причем не всегда удастся довести оседание самых мелких частиц до конца. Однако графический метод широко используется на практике, так как он прост и нагляден.

2.1.3. Аналитический метод обработки кривой оседания

Аналитические методы обработки кривых оседания основаны на уравнениях, описывающих с определенной долей приближения реальные седиментационные кривые. По методу, предложенному Н.Н. Цюрупой, процесс седиментации можно описать уравнением

$$Q = Q_m \frac{t}{t + t_0}, \quad (2.18)$$

где Q_m и t_0 – константы (первая выражена в процентах, а вторая имеет размерность времени).

Физический смысл константы Q_m становится ясным, если предположить, что $t \rightarrow \infty$. При этом $\frac{t}{t+t_0} \rightarrow 1$ и $m \rightarrow Q_m$. Таким образом, Q_m характеризует количество порошка, которое оседает за бесконечно большой интервал времени. Если за 100% принять количество порошка, осевшее за конкретный промежуток времени, то Q_m должно быть больше 100%.

При $t = t_0$ $Q = \frac{Q_m}{2}$, поэтому t_0 иногда называют половинным временем оседания.

Таким образом, для построения интегральной кривой распределения частиц необходимо нахождение двух констант: Q_m и t_0 . Для их определения уравнение кривой седиментации (2.18) представляют в линейной форме

$$\frac{t}{Q} = \frac{t_0}{Q_m} + \frac{1}{Q_m} t. \quad (2.19)$$

Построив по экспериментальным данным зависимость $\frac{t}{Q} = f(t)$ в виде прямой линии (рис. 2.8), находят из графика t_0 и Q_m .

Однако половинное время оседания частиц t_0 не может служить характеристикой дисперсности порошка, так как зависит от усло-

вий опыта (вязкости среды, разности плотностей фаз, высоты оседания). Поэтому, пользуясь законом Стокса, его заменяют на эквивалентную константу $r_0 = \frac{K}{t_0}$, не зависящую от условий эксперимента, а связанную только с дисперсностью порошка (ее иногда называют «медианным радиусом»).

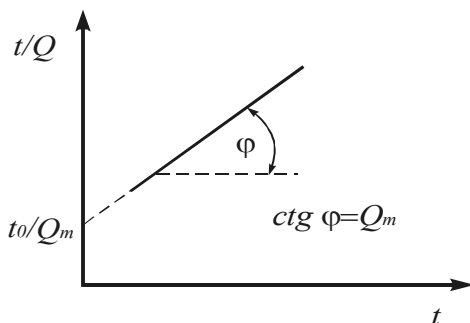


Рис. 2.8. К определению постоянных в уравнении (2.19)

Аналитическое выражение интегральной кривой распределения имеет вид (рис. 2.9, а):

$$Q_0 = Q_m \left(\frac{r_0^2}{r^2 + r_0^2} \right)^2. \quad (2.20)$$

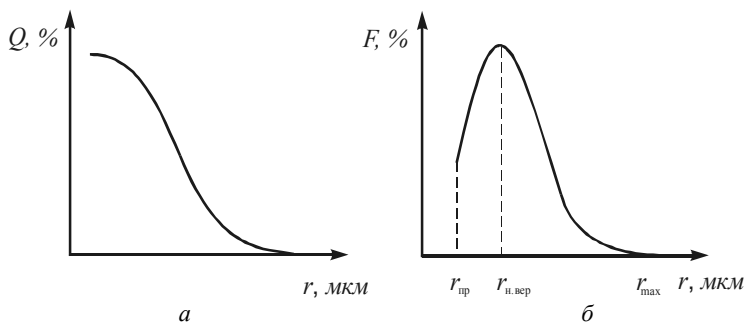


Рис. 2.9. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения частиц по размерам, рассчитанные по методу Н.Н. Цюрупы

Уравнение дифференциальной кривой распределения получается дифференцированием уравнения (2.20) и имеет вид (рис. 2.9, б):

$$F = \frac{dQ_0}{dr} = 4Q_m r_0^4 \frac{r}{(r^2 + r_0^2)^3}. \quad (2.21)$$

Аналитическое представление интегральной и дифференциальной функций распределения частиц по размерам позволяет проводить обработку опытных данных в компьютерном варианте, что значительно ускоряет расчеты и исключает погрешности графического решения.

2.1.4. Электрофотоседиментометрия

Анализ дисперсного состава порошкообразных материалов может быть проведен с помощью фотоэлектроседиментометра. Этот метод основан на том, что пучок света, прошедший через суспензию порошка, уменьшает свою интенсивность в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$I = I_0 e^{-\tau \Delta}, \quad (2.22)$$

где I – интенсивность прошедшего света; I_0 – интенсивность падающего света; Δ – толщина слоя суспензии; τ – мутность суспензии.

Мутность суспензии пропорциональна площади поперечного сечения частиц и их количеству в суспензии. Если в суспензии содержатся частицы только одного размера, то

$$\tau = k \cdot N \cdot s = k_1 \cdot N \frac{V}{d} = k_1 \frac{c}{d}, \quad (2.23)$$

где N – число частиц в единице объема; s – площадь поперечного сечения частицы; V – объем частицы; d – диаметр частицы; c – объемная концентрация частиц; k и k_1 – коэффициенты пропорциональности.

В случае, когда суспензия содержит частицы нескольких гранулометрических классов,

$$\tau = \Sigma \delta \tau_i = k_1 \Sigma \frac{c_i}{d_{si}}, \quad (2.24)$$

где $\delta \tau_i$ – доля мутности, создаваемая i -м классом частиц; c_i – объемная концентрация i -го класса частиц; $d_{si} = \frac{d_{i \min} - d_{i \max}}{2}$ – средний размер частиц i -го класса.

Согласно закону Стокса для сферических частиц диаметром d_i скорость осаждения U_i равна

$$U_i = \frac{g(\rho - \rho_0)d_i^2}{18\eta}, \quad (2.25)$$

где ρ – плотность частиц; ρ_0, η – плотность и вязкость среды; g – ускорение свободного падения.

Время оседания частиц диаметром d_i в суспензии с высоты H определится следующим образом:

$$t_i = \frac{H}{U} = \frac{18\eta H}{g(\rho - \rho_0) \cdot d_i^2}. \quad (2.26)$$

Время, соответствующее осаждению частиц диаметром $d_{i \min}$ и $d_{i \max}$, – это время начала и окончания мутности суспензии, обусловленное выпадением частиц i -го класса. Если измерять в моменты времени $t_{\min}$ и $t_{\max}$ интенсивность света, прошедшего через суспензию, или величину фотосигнала, пропорционального ей, то можно определить объемную концентрацию i -го класса частиц в суспензии:

$$c_i = \frac{d_{si} \ln\left(\frac{I_{i \min}}{I_{i \max}}\right)}{\Delta k_1}. \quad (2.27)$$

Гранулометрический состав порошка, представленный процентным содержанием классов, определится по формуле

$$r_i = 100 \frac{c_i}{\Sigma c_i}, \%. \quad (2.28)$$

Или, подставляя (2.27) в (2.28), получим

$$r_i = 100 \frac{d_{si} \cdot \ln\left(\frac{I_{i\min}}{I_{i\max}}\right)}{\Sigma d_{si} \cdot \ln\left(\frac{I_{i\min}}{I_{i\max}}\right)}, \%. \quad (2.29)$$

Для ускорения процесса анализа и повышения его точности в электрофотоседиментометре СФ – 2М используют сканирование восемью датчиков, расположенных на разной высоте.

2.2. Лабораторная работа «Седиментационный анализ суспензий»

Цель работы: получение навыков проведения седиментационного анализа порошковых материалов и построение интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам исследуемой дисперсной системы (мел, кварцевый песок, сульфат бария и др. – по выбору преподавателя).

Порядок выполнения работы (с использованием торсионных весов). Для получения кривой оседания определяют с помощью торсионных весов (рис. 2.10) изменение массы частиц, оседающих на чашечку 8, помещенную в стеклянный цилиндр с суспензией исследуемого порошка 7.

Чашечка подвешивается на крючок 6, которым заканчивается коромысло весов. В стеклянный цилиндр наливают дистиллированную воду до уровня на 1–2 см ниже края цилиндра, устанавливают цилиндр с правой стороны прибора и погружают в него металлическую чашечку, подвешенную на стеклянном коромысле на крючок 6. Нужно следить, чтобы чашечка располагалась симметрично по отношению к стенкам цилиндра. Затем освобождают арретир весов (передвигают рычаг 1 вправо) и приводят весы к рав-

новесию, перемещая рукоятку 4 стрелки указателя 5 против часовой стрелки до тех пор, пока указатель равновесия 2 не окажется против вертикальной линии 3.

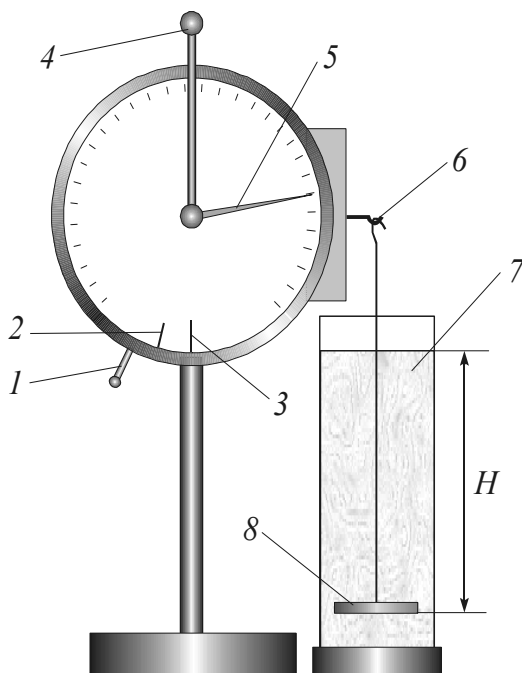


Рис. 2.10. Схема торсионных весов:

1 – арретир; 2 – указатель равновесия; 3 – риска;
4 – рычаг уравнивания; 5 – стрелка указатель;
6 – крючок для чашечки; 7 – стеклянный цилиндр; 8 – чашка

Записывают отсчет по шкале весов – эта цифра соответствует начальному отсчету опыта, т.е. массе m_0 чашечки без осадка в воде. Линейкой измеряют высоту столба H жидкости над чашечкой (расстояние от дна чашечки до уровня воды в цилиндре). Затем арретируют весы (рычаг 1 передвигают влево) и осторожно вытаскивают чашечку с коромыслом из цилиндра. Готовят суспензию, для чего навеску исследуемого порошка из расчета 0,5–2,0 мас. %-ной суспензии вносят в цилиндр с дистиллированной водой и тщательно

перемешивают с помощью специальной лепестковой мешалки. Перемещая мешалку вверх и вниз в течение 2–3 мин, добиваются равномерного распределения частиц суспензии по всему объему. Затем в суспензию быстро вносят чашечку, подвешивая ее на крючок коромысла 6. Одновременно с погружением чашечки включают секундомер и освобождают арретир весов (рычаг 1 перемещают вправо).

Вследствие оседания частиц суспензии на чашечку указатель равновесия 2 перемещается влево. Первый отсчет делают через 10 с от начала опыта. Рукояткой 4 плавно перемещают стрелку-указатель 5 в направлении против часовой стрелки до равновесия весов (до тех пор, пока указатель равновесия 2 не окажется против вертикальной линии 3). Взвешивания проводят сначала через каждые 10–15 с, а затем, поскольку оседание с течением времени замедляется, постепенно увеличивают интервалы измерения между взвешиванием до 30 с, 1 мин, 2 мин и, наконец, 5 мин. Анализ считают законченным, когда два последних взвешивания с интервалом между ними не менее 5 мин совпадают. По окончании измерений необходимо арретировать весы, снять и вымыть чашечку и цилиндр.

Полученные результаты (отсчеты по шкале и время) записывают в табл. 2.1. Вычисляют разности Δm между каждым отсчетом по шкале весов m и начальным отсчетом m_0 – эти разности пропорциональны массе осадка на чашечке весов.

Т а б л и ц а 2.1

Экспериментальные данные для построения кривой седиментации

Время оседания частиц от начала опыта t , мин	Масса чашечки с осадком m , мг	Масса осадка $\Delta m = m - m_0$, мг

2.2.1. Порядок расчета графическим методом

По результатам анализа на миллиметровой бумаге (размер листа не менее 20–40 см) в крупном масштабе вычерчивают кривую оседания суспензии, откладывая на оси абсцисс время, а на оси

ординат Δt . При этом в случае необходимости следует осуществлять интерполяцию так, чтобы получилась возможно более плавная кривая.

Определяют максимальный $r_{\max}$ и минимальный $r_{\min}$ радиусы частиц суспензии по кривой седиментации (см. рис. 2.4) и уравнениям

$$r_{\max} = K \sqrt{\frac{H}{t_{\min}}}, \quad r_{\min} = K \sqrt{\frac{H}{t_{\max}}}.$$

(Пример расчета константы седиментации K приведен в **прил. 8**. Вязкость воды и плотности твердых тел приведены в **прил. 7, 9**.) Если ввиду длительности опыта не удастся полностью осадить дисперсную фазу, то $m_{\max}$ можно определить по методу Штыхнова (**прил. 12**).

Для нахождения $t_{\min}$ через начало координат к начальному участку кривой оседания проводят касательную, точку отрыва касательной сносят на ось времени. Это будет время, за которое осели частицы с радиусом, большим или равным $r_{\max}$. Время $t_{\max}$ находят как проекцию точки отрыва от кривой оседания прямой, параллельной оси времени и проходящей через $m_{\max}$ (см. рис. 2.5). Намечают число фракций, для чего на кривой седиментации между $t_{\max}$ и $t_{\min}$ выбирают 7–8 точек. В выбранных точках проводят касательные к кривой и определяют относительную массу каждой фракции и ее граничные радиусы:

$$\text{точка 1: } Q_1 = \frac{OO_1}{Om_m} 100\%, \quad r_1 = K \sqrt{\frac{H}{t_1}};$$

$$\text{точка 2: } Q_2 = \frac{OO_2}{Om_m} 100\%, \quad r_2 = K \sqrt{\frac{H}{t_2}};$$

$$\text{точка 3: } Q_3 = \frac{OO_3}{Om_m} 100\%, \quad r_3 = K \sqrt{\frac{H}{t_3}}.$$

По рассчитанным значениям Q_i и r_i строят интегральную кривую распределения частиц по размерам (см. рис. 2.7, а).

Для построения дифференциальной кривой распределения проводят графическое дифференцирование интегральной кривой, для чего ось радиусов разбивают на отрезки Δr_i (удобнее равные), на границах этих отрезков восстанавливают перпендикуляры до пересечения с кривой $Q = f(r)$ и находят соответствующие значения ΔQ_i . По полученным данным рассчитывают функцию распределения $F = \frac{\Delta Q_i}{\Delta r_i}$ и строят зависимость $F_i = f(r_i)$, где r_i – среднее значение радиуса соответствующего интервала Δr_i (рис. 2.7, б). Расчетные данные, необходимые для построения интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам, представляют в виде табл. 2.2.

Таблица 2.2

**Результаты обработки данных седиментационного анализа
графическим методом**

Вре- мя t , с	Радиус частиц $r_i = K(H/t_i)^{0,5}$, м	$Q_i =$ $= \Delta m / \Delta m_{\max}$, %	$\Delta r_i = r_i - r_{i+1}$, м	ΔQ_i , %	$F_i =$ $= \Delta Q_i / \Delta r_i$, %/м	$r_{\text{ср}}$, м

Радиусы частиц можно рассчитать по номограмме (прил. 13).

2.2.2. Порядок расчета на ЭВМ (программа SEDIM)¹

Экспериментальные данные, вводимые в ЭВМ:

1. Вязкость жидкой среды, спуаз.
2. Плотность жидкой фазы, г/см³.
3. Плотность твердой фазы, г/см³.
4. Высота оседания, см.
5. Максимальный осадок, мг.
6. Количество экспериментальных точек.

Затем попарно вводятся следующие значения: время, мин, масса осадка, мг.

¹ Программа составлена А.М. Шилиевым.

Далее на экран дисплея выводятся два графика (рис. 2.11, 2.12).

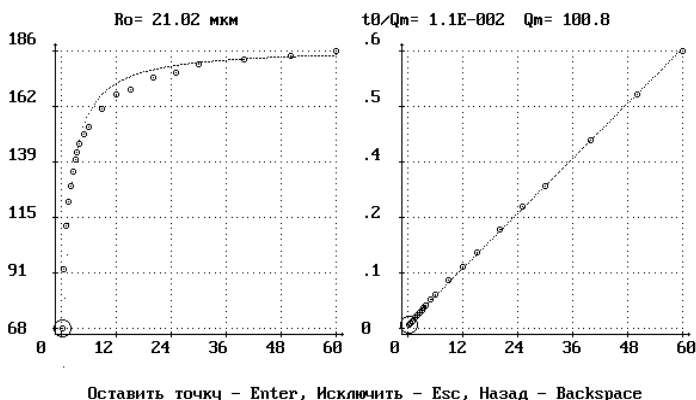


Рис. 2.11. Накопление осадка (Q, t) Рис. 2.12. Накопление осадка ($t/Q, t$)

Программа позволяет отбросить экспериментальные точки, в правильности которых Вы сомневаетесь. Точки поочередно выделяются окружностями. После окончательного выбора «достоверных» точек (наилучшим образом укладывающихся на прямую $t/Q, t$) на дисплее высвечиваются интегральная и дифференциальная кривые оседания (рис. 2.13, 2.14) и величины $Q_m, r_0, r_{пр}, r_n, r_{max}$, а также таблица фракционного состава суспензии.

РЕЗУЛЬТАТЫ СЕДИМЕНТАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Наименьший радиус частиц	Rpr= 1.33 мкм
Наиболее вероятный радиус частиц	Rn= 9.38 мкм
Максимальный радиус частиц	Rm= 63.06 мкм
Степень полидисперсности	Sig= 47.42

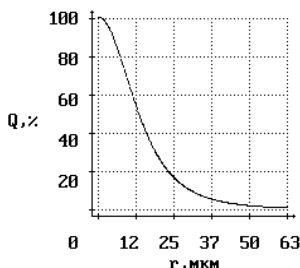


Рис. 2.13. Интегральная кривая

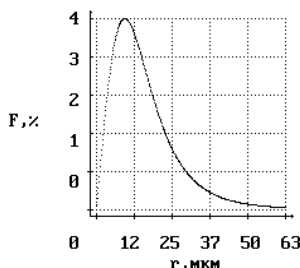


Рис. 2.14. Дифференциальная кривая

Порядок выполнения работы
(с использованием электрофотоседиментометра СФ-2М)

Подготовка и проведение анализа включает в себя следующие операции:

1. Включить прибор (прибор должен прогреться в течение 5 мин), включить компьютер и запустить программу «sedi 12х» (программа составлена разработчиками прибора).

2. Промыть кювету. Залить в нее до уровня риски дистиллированную воду. При необходимости специальной мешалкой перемешать ее, чтобы в жидкости не осталось пузырьков воздуха. Протереть кювету снаружи тряпочкой. Вставить кювету в прибор.

3. Выбрать в программе пункт меню «Работа с прибором». В диалоговом режиме внести необходимые исходные данные для опыта: материал, его плотность, вязкость и температура среды и т.д. – набрать оригинальное имя файла.

4. Выбрать подпункт «калибровка» для калибровки сигнала кюветы с чистой дисперсионной средой, нажать кнопку «Старт». После калибровки сигнала в программе нажать кнопку «Сохранить» для записи результатов.

5. Подготовить суспензию исследуемого порошка, обработать ее ультразвуком и залить в кювету (предварительно уменьшив уровень воды на объем суспензии или даже больше), при необходимости довести уровень в кювете до риски. ***Концентрация суспензии должна быть такой, чтобы сигнал ослаблялся в 2–5 раз по сравнению с водой*** (например, навеска порошка сульфата бария должна составлять 20–30 мг, карбоната кальция – 100 мг).

6. Специальной мешалкой перемешать суспензию в кювете строго вертикальными движениями для обеспечения равномерности распределения порошка по высоте. При перемешивании нельзя вынимать мешалку выше уровня жидкости, чтобы исключить появление воздушных пузырей.

7. Медленно убрать мешалку из кюветы. При необходимости протереть стекла кюветы мягкой тряпочкой, вставить кювету в основной блок прибора. Закрыть дверку прибора и нажать кнопку «Пуск». Продолжительность выполнения пункта 7 не более 10 с.

8. При правильном выполнении вышеописанных операций на экране монитора с интервалом от 1 до 4 с будут отображаться значения фотосигнала. По окончании измерения файл с опытными данными запишется на диск и в диалоговом режиме будет выполнена обработка экспериментальных данных с выдачей результатов на монитор.

9. Для распечатки результатов опыта выбрать пункт меню «Отчет», в созданном «Отчете» нажать кнопку «Печать».

2.3. Вопросы для самоконтроля

1. Что такое дисперсность системы? Какие количественные характеристики дисперсности существуют?

2. Какие методы дисперсионного анализа Вам известны? Укажите области их применения.

3. В чем суть седиментационного анализа? На каких законах основано его применение для определения размера частиц?

4. Напишите уравнение Стокса для скорости седиментации в гравитационном поле. Каков физический смысл входящих в него величин? Изменением каких параметров системы можно изменить скорость оседания частиц?

5. Каковы условия применения закона Стокса при седиментации? Какие отклонения наблюдаются при несоблюдении этих условий?

6. Что такое константа седиментации, что она характеризует, единицы ее измерения? Напишите выражение для константы седиментации сферических частиц, если их осаждение подчиняется закону Стокса.

7. Какие системы называют монодисперсными и полидисперсными? Что служит характеристикой полидисперсности системы?

8. Каково назначение интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц по размерам? Как изменится вид кривых распределения по мере приближения полидисперсной системы к монодисперсной?

9. Как строится интегральная кривая распределения частиц? Какие данные необходимы для ее построения?

10. Как строится дифференциальная кривая распределения? Как получить данные, необходимые для ее построения?

11. Как определить содержание частиц данной фракции, используя дифференциальные и интегральные кривые?

Глава 3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

При воздействии электромагнитных световых волн на дисперсную систему возможны следующие явления: поглощение, преломление, прохождение, отражение и рассеяние света. Если размеры дисперсных частиц больше длины волны падающего света, происходит отражение света; для видимой части спектра отражение света возможно в грубодисперсных системах. Для коллоидных систем, где частицы имеют меньшие размеры, чем длина волны, характерно светорассеяние.

Рассеяние света подробно исследовал Тиндаль (1868 г.); он обнаружил, что при освещении сбоку коллоидного раствора на темном фоне наблюдается голубоватое свечение по ходу лучей света (конус Тиндаля), названное опалесценцией (по названию минерала «опал», имеющего голубоватый цвет). Теорию светорассеяния предложил Рэлей; согласно его теории прохождение световой волны вызывает поляризацию коллоидных частиц, возникающие при этом диполи с переменными электромагнитными моментами являются источниками излучения света в различных направлениях.

Рэлей рассмотрел светорассеяние в дисперсной системе, удовлетворяющей следующим условиям:

1) дисперсные частицы малы, и их форма близка к сферической, наибольший размер частиц в 30 раз меньше длины волны падающего света;

2) частицы не проводят электрический ток, не окрашены и оптически изотропны;

3) концентрация частиц мала (расстояние между ними значительно больше длины волны падающего света);

4) объем дисперсной системы мал (вторичное рассеяние света не учитывается).

Для таких систем Рэлей вывел уравнение, связывающее интенсивность рассеянного света с интенсивностью падающего света и характеристиками дисперсной системы:

$$I_p = 24\pi^3 \left(\frac{n_i^2 - n_o^2}{n_i^2 + n_o^2} \right) \frac{v \cdot V^2}{\lambda^4} I_o, \quad (3.1)$$

где n_i, n_o – показатели преломления света соответственно дисперсной фазы и дисперсионной среды; v – частичная концентрация; V – объем частицы; λ – длина световой волны; I_p, I_o – интенсивности соответственно рассеянного и падающего света.

Уравнение Рэлея лежит в основе оптических методов исследования дисперсных систем по светорассеянию.

Из уравнения Рэлея следует:

1) величина интенсивности рассеянного света I_p возрастает с увеличением разности коэффициентов преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды. Поэтому растворы ВМС почти не опалесцируют в отличие от золей.

2) при постоянной частичной концентрации I_p пропорциональна объему, а значит, размерам частицы. Это позволяет по рассеянию света определять размеры частиц;

3) интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна λ^4 . Это значит, что при прохождении белого света рассеиваются наиболее коротковолновые лучи – синей и фиолетовой частей спектра. С этим связаны голубой цвет неба, морской воды, снятого молока. Коллоидные системы в проходящем свете имеют оранжево-красные оттенки, связанные с частичной потерей лучей в результате рассеяния синей и фиолетовой частей спектра (красноватый цвет восходящего и заходящего солнца).

Однако зависимость $I_p - \lambda^{-4}$ перестает выполняться, если размеры частиц дисперсной фазы приближаются к длине волны падающего света. С увеличением размера частиц зависимость I_p от λ становится менее резкой; например, если размеры частиц несколько больше длины волны падающего света, то интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна квадрату длины волны.

Зависимость I_p от длины волны падающего света применяется в сигнализации и радиолокации. Красный цвет используется как

сигнал опасности, так как он виден в любую погоду на большие расстояния. Малое рассеяние инфракрасных и коротких радиоволн используется для локации – измерения расстояния до светорассеивающего или отражающего объекта.

Оптические методы широко используются для исследования дисперсных систем, так как они позволяют определять размеры и форму частиц, удельную поверхность, концентрацию дисперсной фазы, исследовать устойчивость коллоида. Наиболее информативными методами являются световая и электронная микроскопия. С помощью этих методов можно непосредственно наблюдать частицы и определять их размеры. Нижний предел световой микроскопии составляет до 100 нм, электронной – до 2–5 нм. Но электронная микроскопия применима только для сухих образцов и не может использоваться для наблюдения частиц в жидких средах.

Указанный недостаток отсутствует у оптических методов, основанных на рассеянии света: ультрамикроскопии, нефелометрии, турбидиметрии. Они не уступают электронной микроскопии и по чувствительности.

Ультрамикроскопия отличается от обычной микроскопии тем, что дисперсная система освещается сбоку и наблюдается свет, рассеянный частицами дисперсной фазы. Вследствие этого частицы кажутся светящимися точками на темном фоне, и разрешающая способность микроскопа резко возрастает, что позволяет наблюдать частицы диаметром до 2–3 нм.

Нефелометрия – метод исследования, при котором измеряют интенсивность рассеянного света, падающего на кювету с дисперсной системой. Если измерения проводятся на одной и той же длине волны падающего света для дисперсных систем с одинаковой дисперсионной средой и одинаковой дисперсной фазой, но различающихся частичной концентрацией и объемом дисперсных частиц, то уравнение Рэлея можно представить в виде

$$I_p = I_0 k \nu V^2, \quad (3.2)$$

где k – константа; ν – частичная концентрация; V – объем частицы.

Из уравнения (3.2) следует, что, зная концентрацию или размер частиц в стандартной системе, можно рассчитать соответствующую

щий размер и концентрацию в исследуемой дисперсной системе, сравнивая интенсивности рассеянного света этими системами.

Турбидиметрия основана на измерении проходящего через дисперсную систему света. Рассеянный свет частично поглощается дисперсной системой (фиктивно поглощенный свет, т.е. не превращенный в тепловую энергию), поэтому можно применить уравнение Бугера–Ламберта–Бера

$$\ln \frac{I_0}{I_n} = 2,3D = tl, \quad (3.3)$$

где I_0 и I_n – интенсивности падающего и прошедшего света соответственно; $D = \lg \frac{I_0}{I_n}$ – оптическая плотность; t – мутность системы; l – толщина слоя системы.

Сопоставляя уравнения Рэлея (3.2) и Бугера–Ламберта–Бера (3.3), получаем

$$D = e^{-k \nu V^2}. \quad (3.4)$$

Таким образом, оптическая плотность определяется концентрацией и объемом частиц дисперсной фазы. Это позволяет определять концентрацию и размер частиц по оптической плотности методом сравнения со стандартными системами, а также исследовать условия коагуляции и стабилизации коллоидов с помощью турбидиметрического метода. Использование данного метода описано в п. 6.6 «Лабораторная работа “Фотоколориметрическое исследование коагуляции и стабилизации золя гидроксида железа”». Вопросы для самоконтроля к главе 3 представлены в п. 6.7.

Глава 4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Основные и наиболее характерные свойства коллоидного состояния определяются наличием поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой и особым состоянием вещества в поверхностных слоях на границах раздела фаз. Поверхностные явления обусловлены особыми свойствами молекул поверхностных слоев по сравнению с молекулами, находящимися в объеме тела. Молекулы в объеме тела окружены такими же молекулами и поэтому их силовые поля полностью скомпенсированы. В поверхностном слое молекулы взаимодействуют, с одной стороны, с себе подобными, а с другой – с молекулами второй фазы, в результате чего равнодействующая молекулярных сил в поверхностном слое не равна нулю, а направлена вглубь той фазы, с которой взаимодействие больше. Нескомпенсированность силовых полей поверхностных молекул приводит к возникновению *поверхностного натяжения* (σ) – силы, действующей на единицу длины контура, ограничивающего поверхность, по касательной к поверхности, и стремящейся ее сократить. С точки зрения термодинамики *поверхностное натяжение есть частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности (s) при постоянстве естественных переменных и состава системы*:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S,V,n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S,P,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T,P,n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T,V,n_i}.$$

Наиболее часто поверхностное натяжение выражают через производную от энергии Гиббса (G), ибо условия $P, T = \text{const}$ легко осуществимы экспериментально:

$$\sigma = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{P,T,n_i}. \quad (4.1)$$

Поверхностное натяжение можно представить как энергию переноса молекул из объема тела на поверхность или как работу образования единицы поверхности. Как следует из определений, поверхностное натяжение измеряется в Дж/м² или Н/м.

Атомы и молекулы жидкости или твердого тела, находящиеся на поверхности, обладают большей энергией, чем внутри конденсированных фаз; они появляются на поверхности в результате разрыва определенных связей, благодаря чему и обладают большей потенциальной энергией. Дополнительную энергию, обусловленную особым состоянием «поверхностных» молекул называют поверхностной энергией. При $P, T = \text{const}$ поверхностная энергия системы (G^s) равна произведению поверхностного натяжения (фактор интенсивности) (σ) на площадь поверхности раздела фаз (фактор емкости) (s):

$$G^s = \sigma \cdot s. \quad (4.2)$$

Самопроизвольное стремление к уменьшению поверхностной энергии может быть реализовано за счет уменьшения межфазной поверхности при постоянном поверхностном натяжении, либо поверхностного натяжения при неизменной межфазной поверхности (4.2):

$$\Delta G^s = \sigma \Delta S + S \Delta \sigma.$$

$$\Delta G = \sigma \Delta s; \sigma = \text{const}$$

Уменьшение межфазной поверхности при:

- изменении формы и кривизны поверхности;
- коалесценции

$$\Delta G^s = s \Delta \sigma; s = \text{const}$$

Уменьшение поверхностного натяжения при:

- адсорбции;
- смачивании;
- адгезии;
- возникновении двойного электрического слоя;
- коагуляции

4.1. Адсорбция. Уравнение Гиббса

Самопроизвольное уменьшение поверхностного натяжения может происходить благодаря явлению адсорбции. *Адсорбция – самопроизвольное концентрирование в поверхностном слое какого-либо компонента.*

Вещество (жидкое или твердое), на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*; вещество, которое концентрируется на границе раздела фаз, – *адсорбатом*.

Количественной мерой адсорбции i -компонента служит, по Гиббсу, величина Γ_i , определяемая как избыток компонента n_i , приходящийся на единицу площади поверхности раздела фаз:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{S}, \quad (4.3)$$

где n_i^s – избыточное число молей i -го компонента, обусловленное существованием межфазного слоя; S – межфазная поверхность.

Наибольшее значение для практики имеет фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса

$$-d\sigma = SdT + \sum_{i>1}^n \Gamma_i d\mu_i. \quad (4.4)$$

Для двухкомпонентной смеси при постоянной температуре

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2.$$

Из величин, входящих в это уравнение, экспериментально измеряется только σ и, следовательно, при произвольном положении разделяющей поверхности Γ_i однозначно не определяется. Гиббс предложил выбрать положение разделяющей поверхности таким образом, чтобы Γ_1 (избыток растворителя в поверхностном слое) был равен нулю. Тогда после подстановки $\Gamma_1 = 0$ в (4.4) имеем

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2.$$

Учитывая, что

$$d\mu_2 = RT \frac{da_2}{a_2},$$

Получаем уравнение Гиббса

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\sigma}{da_2}. \quad (4.5)$$

При малых концентрациях адсорбата (растворенного вещества) соотношение (4.4) переходит в широко используемое уравнение для гиббсовской адсорбции:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}, \quad (4.6)$$

где Γ – величина адсорбции растворенного вещества; c – равновесная концентрация раствора; σ – поверхностное натяжение раствора; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Поскольку поверхностное натяжение сравнительно легко определяется для границы раздела газ – жидкость, то уравнение (4.6) используют в основном для расчета величины адсорбции в системах, имеющих границу раздела газ – жидкость.

Применение уравнения (4.6) возможно для растворов неэлектролитов вплоть до концентраций 0,1 моль/л.

4.2. Адсорбция на границе раздела газ – жидкость

Экспериментальные исследования влияния различных веществ на поверхностное натяжение растворов показали, что в зависимости от природы растворенного вещества и растворителя возможно как понижение, так и повышение поверхностного натяжения с увеличением концентрации раствора (рис. 4.1).

Вещества, введение в систему которых приводит к понижению поверхностного натяжения ($d\sigma/dc < 0$), называются *поверхностно-активными* (ПАВ) (рис. 4.1, кривая 1). В соответствии с уравнением Гиббса адсорбция таких веществ положительна ($\Gamma > 0$), т.е. их концентрация в поверхностном слое выше объемной концентрации. Вещества, введение которых в систему приводит к повышению поверхностного натяжения ($d\sigma/dc > 0$), называются *поверхностно-инактивными* (рис. 4.1, кривая 2).

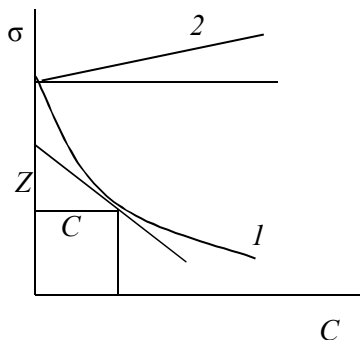
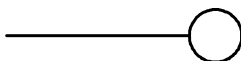


Рис. 4.1. Изотерма поверхностного натяжения для поверхностно-активных (1) и инактивных веществ (2)

Из уравнения (4.6) следует, что для таких веществ $\Gamma < 0$, т.е. поверхностный слой обеднен растворенным веществом по сравнению с объемом раствора. Для границы раздела вода – воздух поверхностно-активными являются органические соединения, в молекулах которых имеется углеводородная (неполярная) часть и полярная группа (-ОН, -СООН, -NH₂ и др.). Асимметричное (дифильное) строение ПАВ приводит к тому, что они оказываются родственными обеим контактирующим фазам: хорошо гидратирующаяся полярная группа обуславливает сродство молекул ПАВ к воде, а углеводородная цепь – к неполярной фазе (воздуху). ПАВ имеют поверхностное натяжение на границе с воздухом значительно меньшее, чем вода. Энергия взаимодействия молекул ПАВ (в целом) с молекулами воды меньше, чем энергия взаимодействия молекул воды между собой (положительные отклонения от закона Рауля). Поверхностно-активные вещества сравнительно плохо растворимы в воде.

Схематично дифильные молекулы ПАВ изображают в следующем виде:



Прямой линией обозначена углеводородная неполярная часть, а кружком – полярная группа.

Поверхностно-активные вещества характеризуются поверхностной активностью g , которая является мерой способности вещества понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Эта величина численно равна производной $d\sigma/dc$, взятой с обратным знаком, при стремлении концентрации к нулю:

$$g = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_{c \rightarrow 0}. \quad (4.7)$$

Поверхностно-инактивными по отношению к воде являются неорганические электролиты, которые при растворении в воде слабо увеличивают ее поверхностное натяжение. В соответствии с уравнением Гиббса это означает, что адсорбция электролита отрицательна – поверхностный слой обеднен растворенным веществом по сравнению с объемом раствора.

Важно понимать относительность понятия поверхностной активности веществ. Активность или инактивность вещества не есть его абсолютное свойство и зависит от природы поверхности раздела фаз. Так, органические кислоты, спирты, амины (дифильные молекулы), поверхностно-активные относительно воды, оказываются инактивными на границе неполярных углеводородов с воздухом. Вода поверхностно активна относительно солей, имеющих более высокое поверхностное натяжение, и поверхностно неактивна на границе раздела спирт – воздух.

Величина адсорбции зависит от природы границы раздела фаз, природы адсорбата, его концентрации, температуры и др. Зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации адсорбируемого вещества в объеме при данной температуре называется изотермой адсорбции.

4.3. Расчет величины адсорбции и построение изотермы адсорбции по Гиббсу ($\Gamma = f(c)$)

Расчет величины адсорбции на границе раздела газ – раствор проводится при использовании уравнения Гиббса (4.6). Для этого необходимо иметь данные зависимости поверхностного натяжения

от концентрации. К кривой $\sigma = f(C)$ проводят касательную (см. рис. 4.1). Отрезок Z , отсекаемый касательной на оси ординат, равен

$$\operatorname{tg}(\pi - \varphi) = -\frac{d\sigma}{dc} = \frac{Z}{c}; \quad Z = -c \frac{d\sigma}{dc}. \quad (4.8)$$

Преобразовав уравнение Гиббса (4.5) с помощью выражения (4.7), получают расчетную формулу для Γ : $\Gamma = \frac{Z}{RT}$.

Величины адсорбции Γ для 5–7 различных концентраций рассчитывают, беря соответствующие значения Z из графика в масштабе оси ординат. По полученным значениям Γ строят изотерму адсорбции $\Gamma = f(c)$ (рис. 4.2). Зависимость величины адсорбции от концентрации ПАВ выражается уравнением Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (4.9)$$

где K – константа адсорбционного равновесия, являющаяся мерой адсорбционной активности; $\Gamma_{\max}$ – предельная величина адсорбции

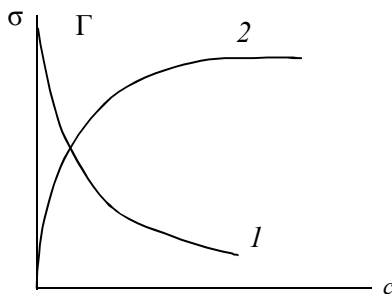


Рис. 4.2. Изотермы поверхностного натяжения (1) и адсорбции (2)

Дифильные молекулы, имеющие склонность к взаимодействию с полярными и неполярными средами, самопроизвольно накапливаются практически на любой границе раздела фаз, понижая поверхностную энергию Гиббса (G^s) и образуя адсорбционный слой определенной структуры (рис. 4.3).

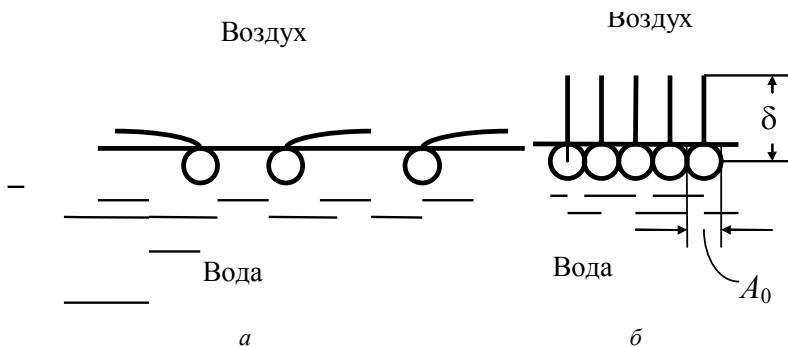


Рис. 4.3. Строение поверхностного слоя: *а* – разреженный слой; *б* – насыщенный адсорбционный слой

В адсорбционных слоях молекулы ПАВ ориентируются полярными группами в сторону полярной среды (H_2O), а гидрофобной неполярной частью – в сторону менее полярной граничной фазы (воздуха). В разреженных адсорбционных слоях, когда концентрация ПАВ в растворе невелика, углеводородные цепи, вытолкнутые в воздух, «плавают» на поверхности воды, тогда как полярная группа погружена в воду (рис. 4.3, *а*); такое положение возможно из-за гибкости углеводородной цепи. С ростом концентрации число молекул ПАВ в поверхностном слое увеличивается, вода оказывается сплошь покрытой углеводородными цепями. При максимально возможной адсорбции молекулы располагаются перпендикулярно поверхности раздела, образуя так называемый «частокол» Ленгмюра (рис. 4.3, *б*). Значения поверхностного натяжения при этом уменьшаются, приближаясь к значению, характерному для чистого жидкого ПАВ. Существование мономолекулярного слоя хорошо согласуется с фактом постоянства $\Gamma_{\max}$ для всех членов гомологического ряда (рис. 4.4). Только при вертикальной ориентации изменение длины цепи не изменяет числа молекул, приходящихся на единицу площади поверхности.

Площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ (A_0), и толщину адсорбционного слоя (δ) (рис. 4.3, *б*) рассчитывают по экспериментально найденным значениям предельной адсорбции $\Gamma_{\max}$.

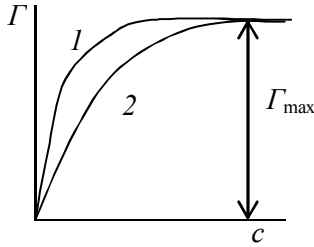


Рис. 4.4. Изотермы адсорбции для гомологического ряда ПАВ:
1 – C_4H_9OH ; 2 – C_3H_7OH

Для этого уравнение Ленгмюра (4.9) преобразуют в уравнение прямой и решают графически. В линейном виде уравнение имеет вид

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max} K} + \frac{c}{\Gamma_{\max}}. \quad (4.10)$$

Построив графическую зависимость $c/\Gamma = f(c)$ (рис. 4.5), находят $\Gamma_{\max}$ и K .

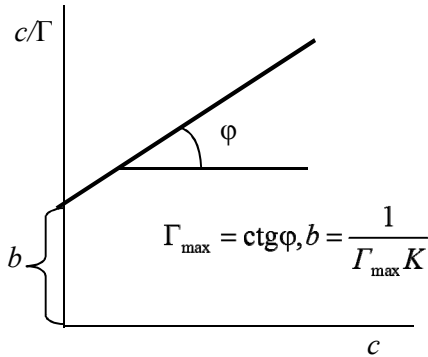


Рис. 4.5. График для определения величины максимальной адсорбции ($\Gamma_{\max}$) и константы адсорбционного равновесия (K)

$\Gamma_{\max}$ – это количество молей адсорбированного вещества на 1 м^2 поверхности. Если $\Gamma_{\max}$ умножить на число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$) и затем разделить 1 м^2 на это произведение, мы получим площадь, приходящуюся на 1 молекулу в насыщенном адсорбированном слое (A_0):

$$A_0 = \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot N_a}. \quad (4.11)$$

Поскольку молекулы ПАВ в насыщенном адсорбированном слое ориентированы вертикально, то A_0 является площадью поперечного сечения молекулы. Она не зависит от длины углеводородного радикала и постоянна для всех членов гомологического ряда; так, для одноатомных спиртов $A_0 = 0,22 \text{ нм}^2$.

Зная $\Gamma_{\max}$, молярную массу ПАВ (M) и его плотность (d), можно определить толщину адсорбированного слоя δ , соответствующую осевой длине молекулы. Действительно, масса ПАВ, адсорбированного на 1 м^2 поверхности, равна

$$M \cdot \Gamma_{\max} = \delta \cdot d.$$

Отсюда

$$\delta = \frac{\Gamma_{\max} \cdot M}{d}. \quad (4.12)$$

4.4. Влияние строения молекул ПАВ на поверхностную активность. Правило Траубе–Дюкло

Поверхностно-активные свойства ПАВ определяются дифильным строением молекул, зависят от числа метиленовых звеньев в углеводородной цепи, природы и количества полярных групп. Адсорбционная способность молекул ПАВ характеризуется величиной поверхностной активности g . Поверхностную активность можно найти графически по экспериментальной изотерме поверхностного натяжения $\sigma - c$. Значение g определяют как тангенс угла

наклона касательной, проведенной к кривой $\sigma = f(c)$ в точке пересечения ее с осью ординат с обратным знаком (рис. 4.6):

$$g = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_{c \rightarrow 0} = -\operatorname{tg} \varphi. \quad (4.13)$$

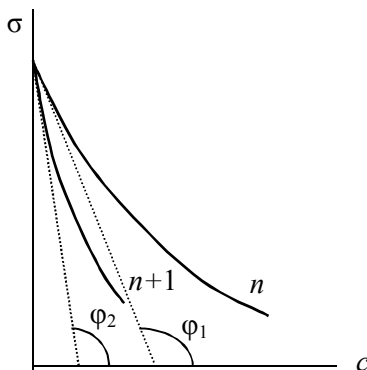


Рис. 4.6. Изотермы поверхностного натяжения для двух гомологов ПАВ

На рис. 4.6 представлены изотермы поверхностного натяжения для двух соседних членов гомологического ряда ПАВ. Приведенные кривые показывают, что с удлинением углеводородного радикала гомолога поверхностная активность повышается, а изотерма поверхностного натяжения располагается на рисунке круче, чем для предыдущего гомолога. Эта закономерность была сформулирована в виде правила Траубе–Дюкло: *поверхностная активность увеличивается в 3–3,5 раза при удлинении углеводородного радикала на одно звено (группу CH_2)*:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \text{const} \equiv 3 - 3,5.$$

Правило Траубе–Дюкло было позднее подтверждено в исследованиях Шишковского, описавшего результаты своих исследований эмпирическим уравнением

$$\sigma_0 - \sigma = b \ln(A \cdot c + 1), \quad (4.14)$$

в котором параметр b является константой для данного гомологического ряда, а величина A увеличивается в 3,0–3,5 раза при переходе к каждому последующему гомологу. Это означает, что одинаковое понижение поверхностного натяжения, следовательно, и одинаковое увеличение поверхностной активности могут быть достигнуты при меньшей в 3,0–3,5 раза концентрации каждого последующего гомолога. Примерно в той же последовательности уменьшается растворимость ПАВ в воде: низкомолекулярные спирты и кислоты неограниченно смешиваются с водой, начиная с бутилового спирта и масляной кислоты их растворимость ограничена, а высшие спирты и кислоты практически полностью не растворимы в воде.

Исследования процессов растворения ПАВ в воде и их адсорбции из водных растворов показали, что эти процессы сложны и сходны по энергетике, что связано с особенностями структуры воды как растворителя. Вода при комнатных и близких к ним температурах имеет упорядоченную структуру, обусловленную наличием направленных межмолекулярных водородных связей. В результате возникают ассоциаты молекул, которые имеют льдоподобную структуру. С этим связаны аномальные свойства воды, в частности максимальная плотность воды при 4°C, понижение плотности при кристаллизации. Вода в кластерах имеет меньшую энергию и энтропию, меньшую плотность и высокую теплоемкость.

Введение в воду молекул углеводородов, например молекул ПАВ, ведет к увеличению средней степени упорядоченности молекул воды. Это означает уменьшение энтропии системы, следовательно, выход молекул ПАВ из объема на поверхность в силу малой растворимости или ее полного отсутствия ведет к частичной разупорядоченности молекул воды, к увеличению энтропии и к более устойчивому состоянию системы.

Таким образом, увеличение длины цепи молекул ПАВ приводит к увеличению поверхностной активности в геометрической прогрессии и уменьшению их растворимости в воде.

Количественно правило Траубе–Дюкло можно проверить следующим образом:

1. Определить поверхностную активность g , как это показано на рис. 4.6, для каждого ПАВ и показать справедливость соотношения

$$\left(-\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0(n+1)} : \left(-\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0(n)} = 3-3,5,$$

или $\text{tg } \varphi_2 : \text{tg } \varphi_1 = 3-3,5$.

2. Другой метод основан на графическом решении уравнения Ленгмюра и нахождении константы адсорбционного равновесия K (рис. 4.5). Для двух соседних членов гомологического ряда отношение констант равновесия равно

$$\frac{K_{n+1}}{K_n} = 3-3,5.$$

Правило Траубе–Дюкло выполняется:

- 1) в области малых концентраций ПАВ, когда углеводородный радикал лежит на поверхности воды;
- 2) при комнатных температурах;
- 3) для случая, когда растворитель – полярная жидкость (вода).

4.5. Адсорбция ПАВ на границе раздела твердое тело – раствор

При введении адсорбентов в растворы поверхностно-активных веществ молекулы ПАВ адсорбируются на границе вода – твердая поверхность. Адсорбционная способность ПАВ в этом случае зависит от полярности поверхности адсорбента и среды. Согласно *правилу уравнивания полярности Ребиндера процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей*. Отсюда следует, что, как правило, полярный адсорбент преимущественно адсорби-

рует полярный компонент из неполярного раствора. А неполярный адсорбент преимущественно адсорбирует неполярный компонент из полярного раствора. Подобное уравнивание разности полярностей в межфазной поверхности возможно, когда полярность третьего компонента (адсорбата) оказывается промежуточной между полярностями двух других компонентов. Особенно полное сглаживание полярностей происходит при адсорбции дифильных молекул (ПАВ).

Так, на границе раздела между водным раствором органического ПАВ и неполярным твердым телом (парафин, сажа, активированный уголь) образуются адсорбционные слои, в которых углеводородные цепи ориентированы к поверхности твердой фазы, а полярные группы находятся в воде (см. рис. 4.7, *а*). Наоборот, при погружении полярных твердых тел (оксидов, силикатов, алюмосиликатов) в неполярную среду (бензол) происходит образование адсорбционного слоя, в котором полярные группы расположены у поверхности твердого тела, а углеводородные цепи находятся в неполярной среде (рис. 4.7, *б*).

По истечении определенного времени в системе адсорбент – водный раствор ПАВ устанавливается равновесие между количеством молекул поверхностно-активного вещества, перешедших на поверхность адсорбента, и их объемной равновесной концентрацией. Для разбавленных растворов ПАВ это равновесие может быть описано уравнением Ленгмюра

$$a = a_{\max} \frac{K \cdot c_p}{1 + Kc_p}, \quad (4.15)$$

где $a_{\max}$ – предельная мономолекулярная адсорбция ПАВ на твердом адсорбенте; c_p – равновесная концентрация ПАВ в растворе.

$a_{\max}$ находят, представив уравнение Ленгмюра в линейной форме (рис. 4.5).



Рис. 4.7. Ориентация молекул ПАВ на границе раздела: *a* – неполярный адсорбент – полярный растворитель; *б* – полярный адсорбент – неполярный растворитель

Величину адсорбции ПАВ на границе твердое тело – раствор (*a*) обычно рассчитывают, определяя концентрации раствора до и после адсорбции:

$$a = \frac{(c_0 - c_p)V}{m}, \quad (4.16)$$

где c_0 и c_p – начальная и равновесная концентрации ПАВ в растворе, моль/л, m – масса адсорбента, г; V – объем раствора ПАВ, взятый для адсорбции, л.

Равновесную концентрацию ПАВ в растворе удобно определять по изменению поверхностного натяжения раствора.

Значение предельной адсорбции ПАВ на границе раздела твердое тело – раствор ($a_{\max}$) дает возможность рассчитать удельную поверхность адсорбента ($S_{\text{уд}}$):

$$S_{\text{уд}} = A_0 \cdot a_{\max} \cdot N_a \text{ (м}^2\text{/г)}, \quad (4.17)$$

где A_0 – площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ (м²); $a_{\max}$ – максимальная адсорбция ПАВ на границе раздела твердое тело – раствор (моль/г); N_a – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$).

4.6. Лабораторная работа

«Исследование процессов адсорбции ПАВ на границах раздела раствор – воздух и твердое тело – раствор»

Часть 1. Исследование процесса адсорбции ПАВ на границе раздела газ – жидкость.

Цель работы:

1. Определение размеров ПАВ (осевая длина молекулы; площадь, занимаемая функциональной группой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое).

2. Проверка правила Траубе–Дюкло.

Часть 2. Исследование процесса адсорбции ПАВ на границе твердое тело – раствор.

Цель работы:

1. Анализ изотерм адсорбции спиртов из водных растворов на поверхности угля.

2. Определение удельной поверхности активированного угля.

Порядок выполнения работы. Работа состоит из двух частей: в первой части определяют зависимость поверхностного натяжения водных растворов ПАВ от концентрации и рассчитывают адсорбцию на поверхности раздела раствор – воздух, во второй части по изменению поверхностного натяжения раствора ПАВ определяют адсорбцию этого вещества из раствора на твердом адсорбенте и рассчитывают удельную поверхность адсорбента.

В качестве поверхностно-активных веществ применяют по указанию преподавателя спирты (пропиловый, бутиловый, амиловый, гексиловый).

Основные этапы работы:

1. Приготовить серию растворов ПАВ для изучения процесса адсорбции на границе раздела раствор – воздух (по указанию преподавателя, см. табл. 4.1). При этом растворы трех самых больших концентраций необходимо приготовить в количествах, достаточных для проведения второй части работы – адсорбции ПАВ на активированном угле, используя мерные колбы емкостью 200–

250 мл; в остальных случаях можно пользоваться мерными колбами емкостью 100 мл.

2. Приготовить конические колбочки емкостью 50 мл для изучения адсорбции на границе раздела активированный уголь – раствор ПАВ. Колбочки должны быть сухие. Активированный уголь предварительно хорошо измельчить в ступке и взять навески в количествах, указанных в табл. 4.2. Навески угля поместить в колбочки с растворами ПАВ указанных (табл. 4.2) концентраций (по 30 мл), перемешать во встряхивателе (10 мин) и оставить стоять на 1–1,5 ч до установления адсорбционного равновесия.

3. Методом наибольшего давления газовых пузырьков или при помощи тензиометра (по выбору преподавателя) измерить поверхностное натяжение приготовленных растворов ПАВ на границе с воздухом. В качестве стандартной жидкости использовать воду. Измерения начинают с воды и переходят к растворам всевозрастающей концентрации. (Поверхностное натяжение воды приведено в приложении 10.)

4. Через 1–1,5 ч после установления адсорбционного равновесия отфильтровать активированный уголь (первые 3 капли фильтрата отбросить) в сухие конические колбочки и измерить поверхностное натяжение у растворов ПАВ после адсорбции на активированном угле.

Т а б л и ц а 4.1

Адсорбция на границе газ – жидкость

Показатель	Характеристики ПАВ (спирты)			
	пропиловый	бутиловый	амиловый	гексиловый
Молярная масса	60	74	88	102
Плотность, г/мл	0,80	0,81	0,81	0,92
Изучаемый ряд концентраций, моль/л	0,015	0,015	0,006	0,0025
	0,031	0,031	0,012	0,005
	0,062	0,062	0,025	0,010
	0,125	0,125	0,050	0,020
	0,250	0,250	0,100	0,030
	0,500	0,500	0,200	0,040

Адсорбция на границе твердое тело – раствор

Показатель	Характеристики ПАВ (спирты)			
	пропиловый	бутиловый	амиловый	гексиловый
Концентрации ПАВ для адсорбции на угле, моль/л	0,125	0,125	0,05	0,02
	0,250	0,250	0,10	0,03
	0,500	0,500	0,20	0,04
Навеска угля, г	4	2	1	0,2

4.6.1. Измерение поверхностного натяжения методом максимального давления пузырька (метод Ребиндера)

Основу метода составляет представление о возникновении дополнительного внутреннего давления P при наличии искривленной поверхности раздела фаз (пузырек газа в жидкости или капля несмешивающейся жидкости). Это внутреннее давление выражается как

$$P = \frac{2\sigma}{r}, \quad (4.18)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом; r – радиус кривизны поверхности.

Используя это уравнение, можно определить поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом, измеряя давление, которое нужно приложить, чтобы образовался пузырек воздуха из капилляра радиусом r , опущенного в исследуемую жидкость. Поверхностное натяжение жидкостей методом наибольшего давления пузырька в простейшем варианте можно измерить с помощью прибора Ребиндера (рис. 4.8).

Чтобы измерить поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом $\sigma_{ж-г}$ исследуемую жидкость налить в сосуд (1) так, чтобы кончик капилляра (2) только касался поверхности, слегка приподнимая жидкость. Медленно открывая кран (5) аспиратора (4), постепенно увеличивают разрежение в системе, в результате чего на конце капилляра появляется пузырек воздуха. По мере увеличения давления этот пузырек растет, меняя свою форму и

кривизну. Момент отрыва пузырька от капилляра фиксируется по максимальному поднятию жидкости в манометре (3). Пузырек воздуха, пробивая поверхностный слой, лопаается. В этот момент давление падает и жидкость в манометре начинает опускаться. Но потом, вследствие образования нового пузырька, снова поднимается. Таким образом уровень манометрической жидкости все время колеблется. Плавно регулируя степень открытия крана (5), добиваются, чтобы пузырьки воздуха из капиллярного кончика проскакивали один за другим с интервалами не менее 6–10 с. Максимальное давление соответствует наибольшей разности уровней жидкости в правом и левом коленах манометра (Н на рис. 4.8).

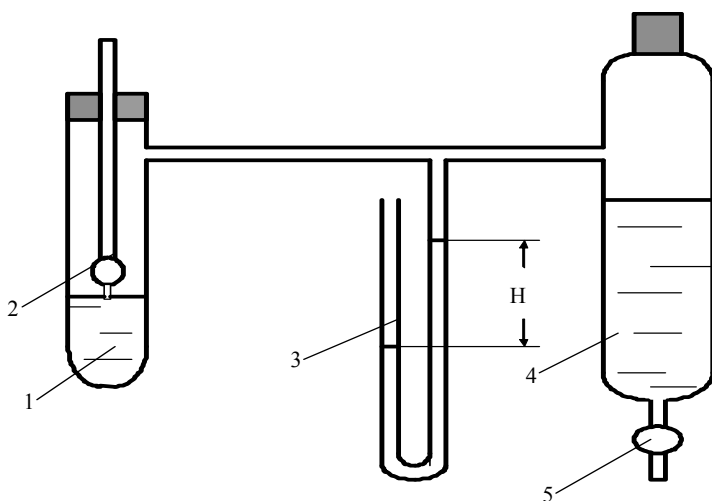


Рис. 4.8. Прибор Ребиндера для определения поверхностного натяжения методом наибольшего давления газовых пузырьков

Данный метод измерения поверхностного натяжения удобно использовать как относительный метод для того, чтобы не определять радиус капилляра (r). Так, для двух жидкостей с поверхностными натяжениями σ_1 и σ_2 при определении давления с одним и тем же капилляром получим

$$\sigma_1 = \frac{r}{2} P_1; \quad \sigma_2 = \frac{r}{2} P_2.$$

После деления этих двух уравнений друг на друга получим

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{H_1}{H_2},$$

где H_1 и H_2 – разности высот жидкостей в манометре, откуда

$$\sigma_1 = \sigma_2 \frac{H_1}{H_2}. \quad (4.19)$$

Если в качестве стандартной жидкости использовать воду, то

$$\sigma = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \frac{H}{H_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (4.20)$$

Таким образом, начиная с чистой воды и переходя к растворам все возрастающей концентрации, определяют наибольшее давление (H), при котором из капилляра проскакивает пузырек воздуха. Каждое измерение повторяют не менее 3–5 раз, записывают среднее значение и затем по формуле (4.20) рассчитывают поверхностное натяжение.

Полученные результаты заносят в табл. 4.3, 4.4.

Т а б л и ц а 4.3

**Экспериментальные и расчётные данные по адсорбции ПАВ
на границе раздела газ – жидкость**

№ п/п	C , моль/л	H , мм	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	$Z \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\Gamma \cdot 10^6$, моль/м ²	C/Γ	$\Gamma_{\text{max}} \cdot 10^6$, моль/м ²	$A_0 \cdot 10^{19}$, м ²	K

Адсорбция ПАВ на границе активированный уголь – раствор

№ п/п	C_0 , моль/л	H , мм	$\sigma \cdot 10^3$ Дж/м ²	C_p , моль/л	A , моль/г	C_p/A	$\Gamma_{\max}$, моль/г	$S_{уд}$, м ² /г

4.6.2. Измерение поверхностного натяжения методом отрыва кольца

Определение поверхностного натяжения этим методом заключается в измерении силы, необходимой для отрыва проволочного кольца от поверхности жидкости. Важным условием применения метода является полное смачивание кольца исследуемой жидкостью. В этом случае при отрывании кольца вместе с ним поднимается столбик жидкости, сила тяжести которого равна приложенной силе. Отрыву кольца препятствуют силы поверхностного натяжения. В момент равновесия, когда внешнее усилие достигает значений сил поверхностного натяжения, столбик жидкости разрушается и кольцо отрывается от поверхности жидкости.

Сила, вызывающая отрыв кольца от поверхности жидкости, равна произведению поверхностного натяжения на границе жидкость – газ на полный периметр смачивания:

$$f = \sigma \cdot 2\pi R_1 + \sigma \cdot 2\pi(R_1 + 2R_2) = 4\pi R, \quad (4.21)$$

где R_1 и R_2 – внутренний и внешний радиусы кольца соответственно; $R = R_1 + R_2$.

Соотношение (4.21) справедливо, если вместе с кольцом поднимается столбик жидкости в виде полого кольца правильной формы. В реальных условиях столбик жидкости имеет более сложную форму. Поэтому для проведения более точных расчетов в уравнение (4.21) вводится поправочный коэффициент.

$$f = 4\pi R K. \quad (4.22)$$

Величина поправочного коэффициента K зависит от отношения куба радиуса кольца к объему поднимаемой жидкости в момент отрыва R^3/V и от отношения радиуса кольца к радиусу его сечения R/r . Поправочные коэффициенты приведены в прил. 14.

Если не требуется большая точность в определении σ и радиус кольца велик по сравнению с радиусом проволоки, поверхностное натяжение можно определить относительным методом. В этом случае сначала измеряется сила отрыва кольца от поверхности стандартной жидкости f_0 с известным поверхностным натяжением σ_0 , затем – сила отрыва кольца от поверхности исследуемой жидкости f . Поверхностное натяжение исследуемой жидкости рассчитывают по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \frac{f}{f_0}. \quad (4.23)$$

Силу, необходимую для отрыва кольца, измеряют или с помощью торсионных весов, или с помощью специального прибора тензиометра (рис. 4.9).

*Порядок выполнения работы
(с использованием тензиометра К6)*

Подготовка и выполнение измерений включают следующие операции:

1. Тензиометр выравливается на плоской поверхности при помощи винтов (4) и уравнимера (5) (рис. 4.9).

2. Извлечь из футляра кольцо. Для этого открыть крышку футляра, повернуть футляр вертикально так, чтобы платиновое кольцо упало на ладонь. Другой рукой взять кольцо за ось. **Не дотрагивайтесь до кольца пальцами! Оно может легко деформироваться даже при небольшом усилии.** Закрепите ось кольца на плече ориентира (6).

3. Сосуд наполнить исследуемым раствором. Поднять столик с сосудом при помощи винта (7) таким образом, чтобы кольцо погружилось в жидкость примерно на 5 мм. Затем медленно при по-

мощи винта (7) опустить столик так, чтобы кольцо удерживалось на поверхности жидкости с помощью тонкой пленки, при этом плечо ориентира должно находиться в белом поле. Закрепить столик винтами.

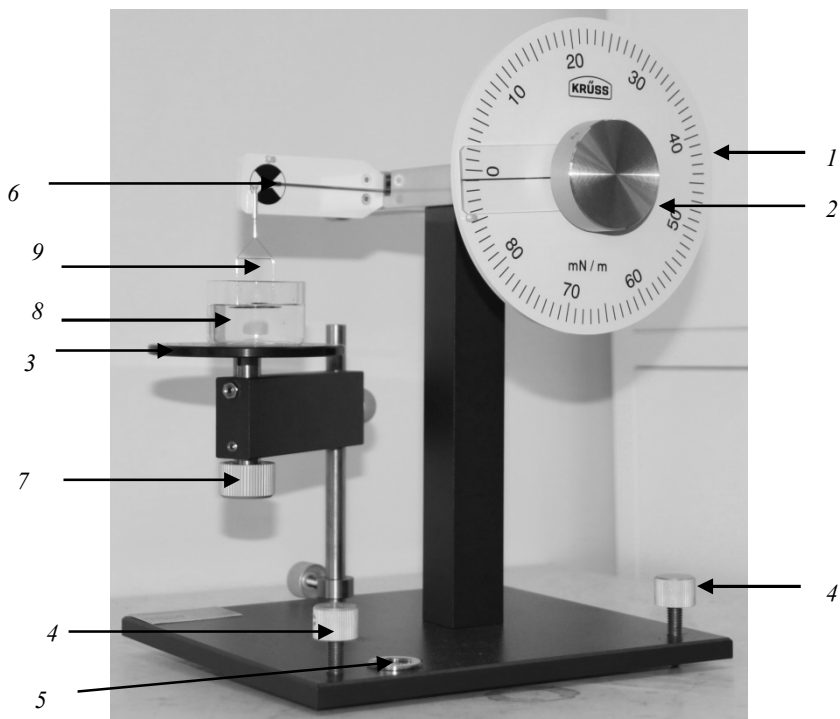


Рис. 4.9. Тензиометр К 6:

1 – Шкала в мН/м; 2 – маховик со шкалой; 3 – столик для сосуда с образцом;
4 – винты для регулирования уровня; 5 – поплавковый уровень; 6 – ориентир;
7 – винт, мкм; 8 – сосуд с жидкостью; 9 – кольцо на подвеске

4. Стрелку маховика (2) поставить на ноль.

5. При вращении маховика (*медленно!*) по часовой стрелке увеличивается усилие, прикладываемое к кольцу. В момент отрыва кольца от поверхности жидкости приложенная к кольцу нагрузка соответствует силе поверхностного натяжения.

4.6.3. Порядок обработки результатов эксперимента

1. Расчет величины адсорбции на границе раздела газ – жидкость. По полученным экспериментальным данным строят изотермы поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$ для 3 членов одного и того же гомологического ряда спиртов (рис. 4.10). К каждой кривой $\sigma = f(c)$ в 5–7 точках проводят касательные и графически определяют значения отрезков Z (рис. 4.1) в масштабе оси ординат. По формуле

$$\Gamma = \frac{Z}{RT} \quad (4.24)$$

рассчитывают значения адсорбции (Γ) на границе газ – жидкость.
 $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$

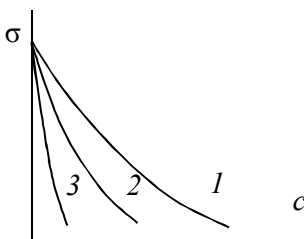


Рис. 4.10. Изотермы поверхностного натяжения: 1 – $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 2 – $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$; 3 – $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$

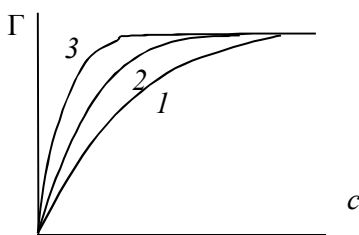


Рис. 4.11. Изотермы адсорбции: 1 – $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 2 – $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$; 3 – $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$

На основании полученных данных строят изотермы адсорбции ПАВ на границе раздела газ – жидкость (рис. 4.11).

2. Расчет предельной адсорбции ПАВ на границе раздела газ – жидкость ($\Gamma_{\max}$). Для определения $\Gamma_{\max}$ следует воспользоваться уравнением Ленгмюра в линейной форме (4.10):

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot K} + \frac{c}{\Gamma_{\max}}.$$

Построив графическую зависимость $c/\Gamma = f(c)$ (рис. 4.12), находят $\Gamma_{\max}$ и K . Зная $\Gamma_{\max}$, можно рассчитать площадь, приходящуюся на одну молекулу ПАВ в насыщенном адсорбционном слое (A_0) по формуле $A_0 = 1/(\Gamma_{\max} \cdot N_\alpha)$, где N_α – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$).

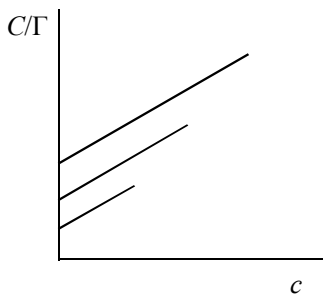


Рис. 4.12. Изотермы адсорбции ПАВ в координатах $C/\Gamma - C$

3. Проверка правила Траубе–Дюкло:

а) по величине поверхностной активности (g). Для определения поверхностной активности к начальным ветвям изотерм поверхностного натяжения проводят касательные (рис. 4.13), рассчитывают $\text{tg}\varphi$ для каждой прямой ($\text{tg}\varphi = -\text{tg}(\pi - \varphi) = -\frac{d\sigma}{dc} = g$);

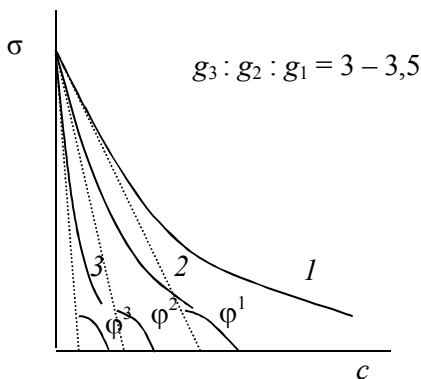


Рис. 4.13. Определение поверхностной активности

б) по константе адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра (K). Используя линейную форму уравнения Ленгмюра, из графика (рис. 4.12) определяют константы адсорбционного равновесия для членов гомологического ряда K_1 , K_2 , K_3 и находят их отношение: $K_1 : K_2 : K_3 = 3-3,5$.

Расчет величины адсорбции ПАВ на угле:

1. Используя изотерму поверхностного натяжения, полученную при выполнении первого раздела работы, как калибровочную кривую, определяют равновесную концентрацию ПАВ после адсорбции на угле (рис. 4.14).

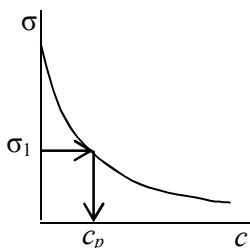


Рис. 4.14. Определение равновесной концентрации ПАВ в растворе после установления адсорбционного равновесия

σ_1 — поверхностное натяжение раствора после установления адсорбционного равновесия; c_p — равновесная концентрация раствора ПАВ над активированным углем.

2. Рассчитывают величину адсорбции ПАВ на угле по формуле

$$\alpha = \frac{(c_0 - c_p)}{m} V, \text{ моль/г,}$$

где c_0 — исходная концентрация ПАВ в растворе; c_p — равновесная концентрация ПАВ после адсорбции на угле (моль/л); m — масса угля (г); V — объем раствора ПАВ, взятый для адсорбции (л).

3. Используя линейную форму уравнения Ленгмюра, рассчитывают максимальную мономолекулярную адсорбцию ПАВ на активированном угле $\alpha_{\max}$ (рис. 4.15).

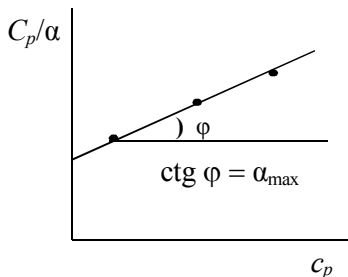


Рис. 4.15. Определение предельной адсорбции ПАВ ($\alpha_{\max}$) на активированном угле

4. Рассчитывают удельную поверхность активированного угля S по формуле

$$S = \alpha_{\max} \cdot A_0 \cdot N_{\alpha}, \text{ м}^2/\text{г},$$

где $\alpha_{\max}$ – предельная адсорбция ПАВ на границе раздела активированный уголь – раствор ПАВ (моль/г); A_0 – площадь поперечного сечения молекулы ПАВ (м^2) (см. главу 1); N_{α} – число Авогадро.

4.7. Вопросы для самоконтроля

1. Основная цель при исследовании адсорбции на границе раздела раствор – воздух.
2. Основная цель при исследовании адсорбции на границе раздела раствор ПАВ – активированный уголь. Какие величины необходимо знать, чтобы рассчитать удельную поверхность активированного угля?
3. Каков источник возникновения избыточной поверхностной энергии? В ходе каких процессов может происходить самопроизвольное уменьшение поверхностной энергии?
4. Дайте определение понятий адсорбция, адсорбент, адсорбат.
5. Напишите фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса и дайте определение избыточной адсорбции Гиббса.

6. Дайте определение поверхностного натяжения. В каких единицах оно измеряется?

7. Как изменяется поверхностное натяжение растворов с ростом концентрации? Какие значения может принимать производная ($d\sigma/dc$)? Какая зависимость называется изотермой поверхностного натяжения?

8. Что лежит в основе измерения поверхностного натяжения методом наибольшего давления пузырьков?

9. Какие вещества называются поверхностно-активными и поверхностно-инактивными? Каковы свойства ПАВ? Какое строение имеют дифильные молекулы? Может ли вода быть поверхностно-активным веществом?

10. Докажите справедливость графического решения уравнения Гиббса для расчета величины адсорбции на границе газ – жидкость.

11. Что является адсорбентом и адсорбатом для адсорбции на границе раздела газ – раствор?

12. Дайте определение поверхностной активности (g). Как изменяется поверхностная активность от длины углеводородной цепи молекулы ПАВ? Какие существуют способы определения поверхностной активности?

13. Сформулируйте правило Траубе–Дюкло и объясните его физический смысл? В какой области концентраций соблюдается это правило?

14. Какая зависимость называется изотермой адсорбции? Какой вид имеет изотерма адсорбции ПАВ для границы раздела газ – жидкость?

15. Напишите уравнение Ленгмюра и объясните смысл входящих в него величин. Почему уравнение Ленгмюра можно применять для адсорбции на границе раздела газ – жидкость?

16. Расскажите об ориентации ПАВ на границе раздела раствор ПАВ – воздух. Чем определяется величина площади молекулы ПАВ в адсорбционном слое? Будут ли разными «посадочные» площадки, приходящиеся на одну молекулу в насыщенном и ненасыщенном адсорбционных слоях? Докажите справедливость фор-

$$\text{мул } A_0 = \frac{1}{\Gamma_{\max} N_a}; \quad \delta = \frac{\Gamma_{\max} M}{d}.$$

17. Изобразите в одном масштабе изотермы поверхностного натяжения ПАВ на границе раздела газ – жидкость для гомологического ряда спиртов (C_3H_7OH , C_4H_9OH , $C_5H_{11}OH$). Поясните вид указанных зависимостей.

18. Изобразите в одном масштабе изотермы адсорбции спиртов. Поясните их вид.

19. Как можно рассчитать величину адсорбции на границе раздела твердое тело – раствор?

20. Сформулируйте правило уравнивания полярностей Ребиндера. Какова ориентация молекул ПАВ на границе раздела активированный уголь – водный раствор ПАВ?

21. На чем основано определение удельной поверхности твердых тел по адсорбционным данным?

Глава 5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Дисперсные системы характеризуются избытком поверхностной энергии (G^s), которая может быть представлена в виде произведения $G^s = \sigma \cdot s$, где σ – поверхностное натяжение, s – межфазная поверхность. Устойчивое состояние любой термодинамической системы характеризуется минимумом энергии Гиббса, поэтому в дисперсных системах самопроизвольно могут идти процессы, ведущие либо к уменьшению поверхности раздела фаз (коагуляция, спекание), либо к уменьшению поверхностного натяжения (адсорбция, адгезия, смачивание, *возникновение двойного электрического слоя*).

Существование двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз, т.е. пространственного разделения разноименных ионов вблизи поверхности, обуславливает возникновение ряда характерных свойств дисперсных систем, в частности электрокинетических явлений.

5.1. Электрокинетические явления

Электрокинетическими называют явления взаимного перемещения дисперсной фазы и дисперсионной среды под действием электрического поля (прямые электрокинетические явления) и процессы возникновения разности потенциалов при взаимном смещении фаз (обратные электрокинетические явления). К прямым электрокинетическим явлениям относят *электрофорез* (перемещение дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием электрического поля) и *электроосмос* (перемещение дисперсионной среды относительно дисперсной фазы под действием электрического поля). К обратным электрокинетическим явлениям относят *потенциал течения* и *потенциал оседания* (седиментации) – возникновение разности потенциалов при относительном перемещении фаз.

Электрокинетические явления широко используются в технике. Одна из важнейших областей применения – нанесение покрытий на различные поверхности электрофоретическим методом. Явление электроосмоса лежит в основе способа удаления влаги при осушке объектов (стен зданий), при строительстве дамб и др. При протекании природных вод через грунты и горные породы возникают потенциалы течения, исследование которых широко используется для разведки полезных ископаемых, нахождения путей просачивания вод через плотины и т.д.

Т а б л и ц а 5.1

Классификация электрокинетических явлений

Явление, обусловленное наличием ДЭС на границе раздела фаз	Сущность явления и его особенности	Причина явления
Электрофорез	Движение частиц твердой фазы, диспергированных в жидкости	Приложенное извне электрическое напряжение
Электроосмос	Движение жидкости относительно твердого тела (капилляр, пористое тело)	Приложенное извне электрическое напряжение
Потенциал течения	Появление разности потенциалов между точками, расположенными в различных участках по направлению к жидкости	Перемещение жидкости относительно твердого тела
Потенциал оседания	Появление разности потенциалов между точками, расположенными на разных высотах столба жидкости, в которой взвешены диспергированные частицы	Оседание частиц дисперсной фазы, взвешенных в жидкой дисперсионной среде (перемещение твердой фазы относительно жидкой среды)

Для понимания природы этих явлений и влияния на них состава раствора необходимо знание причин возникновения и строения двойного электрического слоя.

5.2. Механизм возникновения двойного электрического слоя

При контакте раствора электролита с какой-либо иной фазой, чаще всего с твердым телом, на поверхности этой фазы может возникнуть избыток ионов одного знака, так называемых потенциалопределяющих ионов, а в растворе вблизи поверхности образуется избыток противоионов, компенсирующих заряд потенциалопределяющих ионов (образуется двойной электрический слой).

Причины возникновения ДЭС многообразны:

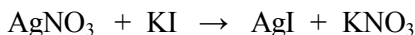
1. Различие электрохимических потенциалов ионогенных компонентов в двух соприкасающихся фазах, вследствие чего происходит переход одного вида ионов из твердой фазы в жидкую или обратно до установления электрохимического равновесия (до равенства электрохимических потенциалов ионов в соприкасающихся фазах $\tilde{\mu}_i^P = \tilde{\mu}_i^T$):

$$\tilde{\mu}_i^P = \mu_i^P + z_i F \phi_P, \quad \tilde{\mu}_i^T = \mu_i^T + z_i F \phi_T.$$

Отсюда $\mu_i^P - \mu_i^T = z_i F \Delta \phi$, где z_i – заряд иона; F – число Фарадея; $\Delta \phi$ – разность потенциалов между жидкой и твердой фазами; μ_i^P и μ_i^T – химические потенциалы ионов в жидкой и твердой фазах соответственно.

Таким образом, в состоянии равновесия фазы заряжаются разноименно и возникает двойной электрический слой. В зависимости от соотношения значений μ_i^T и μ_i^P можно выделить два способа возникновения ДЭС.

Во-первых, на поверхности твердой фазы может происходить адсорбция одного из ионов, присутствующего в растворе электролита (*адсорбционный способ возникновения ДЭС*). В качестве примера можно рассмотреть процесс образования золя AgI при сливании растворов AgNO₃ и KI по реакции



В зависимости от условий (концентрация компонентов, температура, скорость сливания растворов и др.) образуются микрокри-

сталлики AgI. Если исходные компоненты были взяты не в строго стехиометрических соотношениях (например, AgNO_3 был взят в избытке), то ионы Ag^+ начнут переходить из раствора в твердую фазу (при этом возможна их десольватация) и занимать вакантные места, достраивая кристаллическую решетку AgI до тех пор, пока не установится электрохимическое равновесие: $\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}^T = \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}^P$. При этом твердая фаза приобретет положительный заряд. Избыточные анионы NO_3^- , оставшиеся в растворе без «партнеров», подтянутся к адсорбированным ионам Ag^+ вследствие кулоновского взаимодействия. Ионы, образующие внутреннюю обкладку и вызывающие возникновение межфазного потенциала (в данном случае Ag^+), называются *потенциалопределяющими* ионами. Они достраивают кристаллическую решетку в том случае, если входят в ее состав (Ag^+ или Γ) или являются изоморфными (Cl^- , Br^- , CNS^-). Ионы, составляющие внешнюю обкладку, называются *противоионами* (в рассматриваемом примере это ионы NO_3^-)

Если в избытке взят KI, то ионы Γ (потенциалопределяющие ионы) переходят из раствора в твердую фазу, достраивая кристаллическую решетку AgI, а ионы K^+ (противоионы) образуют внешнюю обкладку ДЭС.

Во вторых, двойной электрический слой может возникнуть за счет ионизации молекул, составляющих поверхностный слой твердой фазы. Поверхностная диссоциация сопровождается сольватацией ионов молекулами растворителя (*возникновение ДЭС за счет поверхностной диссоциации*). В качестве примера можно привести образование двойного электрического слоя в системе SiO_2 – водный раствор. В результате взаимодействия с водой на поверхности частиц кремнезема образуется H_2SiO_3 . При этом ионы SiO_3^{2-} (потенциалопределяющие), связанные с дисперсной фазой более прочно, остаются на поверхности частиц, а ионы H^+ (противоионы) уходят в раствор.

Сравнение этих двух способов возникновения ДЭС показывает их общность. Можно, например, рассмотреть процесс возникновения двойного электрического слоя на частицах AgI с позиции поверхностной диссоциации ионной решетки. При очень малых значениях концентрации ионов Ag^+ в растворе в процессе установле-

ния электрохимического равновесия, ион Ag^+ будет переходить из решетки AgI в раствор, т.е. вместо адсорбции происходит десорбция, или, иначе, поверхностная диссоциация ионов кристаллической решетки. При этом потенциалопределяющими ионами будут ионы I^- , противоионами – ионы Ag^+ .

2. ДЭС может образовываться за счет адсорбции на незаряженной поверхности под действием химических или вандерваальсовых сил ионов, не входящих в состав решетки твердого тела. Например, ДЭС образуется на частицах парафина, диспергированного в разбавленном растворе щелочи, за счет избирательной адсорбции гидроксид-иона, который в данных условиях лучше адсорбируется, чем ион щелочного металла.

3. Образование ДЭС может происходить в результате ориентированной адсорбции поверхностно-активных веществ. Примером может служить образование ДЭС в синтетических латексах, которые представляют собой дисперсии частиц полимера в воде, получаемые полимеризацией мономера, например стирола, в присутствии поверхностно-активных веществ. Молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности частиц, образующихся из полимерных молекул. Если молекулы ПАВ (например, олеат натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$) способны диссоциировать на ионы, то частицы латекса приобретают заряд.

Таким образом, в результате указанных причин твердая фаза приобретает положительный или отрицательный заряд.

Если двойной электрический слой возникает в высокодисперсных и, следовательно, кинетически устойчивых системах, то образуется агрегативно устойчивый коллоидный раствор.

5.3. Строение двойного электрического слоя

Современные представления о строении ДЭС сформулированы Гуи, Чепменом и Штерном.

Двойной электрический слой состоит из ионов одного знака, прочно связанных с дисперсной твердой фазой (потенциалопределяющих ионов) и эквивалентного количества противоионов, при-

существующих в дисперсионной среде и находящихся вблизи поверхности. В качестве потенциалопределяющих ионов обычно выступают ионы, способные достраивать кристаллическую решетку твердой фазы или специфически адсорбироваться на ней. Кроме противоионов, в растворе вблизи поверхности могут находиться ионы, имеющие одинаковый заряд с поверхностью твердой фазы (*коионы*). Коионы обычно не указываются в ДЭС.

Поведение противоионов вблизи поверхности раздела обусловлено тремя факторами:

1) электростатическим взаимодействием ионов с заряженной поверхностью и друг с другом;

2) адсорбционным взаимодействием ионов с поверхностью (силами некулоновского происхождения);

3) тепловым движением ионов.

Предполагается, что ДЭС состоит из двух частей: плотной и диффузной. Первый слой противоионов, подходя к поверхности на расстояние ионного радиуса (d) (рис. 5.1), удерживается вблизи поверхности под действием электростатических и адсорбционных сил, образуя плотный слой (слой Штерна–Гельмгольца). Радиус действия адсорбционных сил меньше, чем электростатических. Поэтому остальные противоионы, входящие в состав ДЭС, находятся под влиянием двух противоположных сил – электростатических (притяжение) и сил теплового движения, стремящихся равномерно распределить противоионы в объеме раствора. Вследствие этого распределение ионов приобретает диффузный характер (рис. 5.1, a).

На рис. 5.1, b приведено изменение потенциала с увеличением расстояния от твердой поверхности. Скачок потенциала на поверхности раздела между фазами называется *термодинамическим потенциалом* φ_o . Падение потенциала в плотном слое происходит по прямой. По теории Гуи–Чепмена противоионы диффузной части ДЭС распределяются в поле поверхностного потенциала в соответствии с законом Больцмана, и потенциал в диффузной части падает с расстоянием по экспоненте:

$$\varphi(x) = \varphi_d e^{-\kappa x}.$$

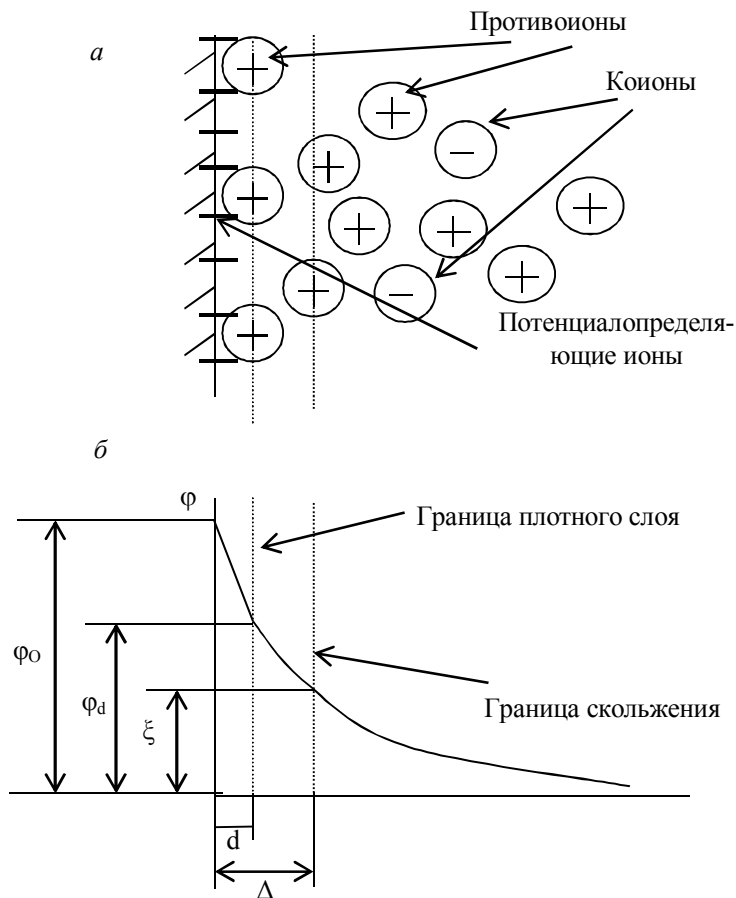


Рис. 5.1. Схема строения двойного электрического слоя (а) и изменения в нем потенциала (б)

При малой величине термодинамического потенциала зависимость выражается уравнением

$$\varphi(x) = \varphi_0 e^{-\kappa x}, \quad (5.1)$$

где φ_d – потенциал плотного слоя, а $1/\chi$ равно расстоянию, на котором потенциал в e (т.е. в 2,718) раз меньше его значения на поверхности. На этом же расстоянии находится центр тяжести пространственного заряда. Поэтому плоскость на расстоянии $\delta = 1/\chi$ определяет эффективную толщину ДЭС (рис. 5.1, б).

Для симметричного электролита ($Z_+ = Z_-$) эффективная толщина ДЭС

$$\delta = \frac{1}{\chi} = \frac{1}{FZ} \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{8\pi c_0}}, \quad (5.2)$$

где F – число Фарадея; Z – заряд иона; ε – диэлектрическая проницаемость; R – газовая постоянная; T – температура; C_0 – концентрация электролита.

Значения δ для разбавленных растворов сильных электролитов составляют десятки нанометров, т.е. намного превосходят размеры молекул и ионов в растворе. Например, для симметричного одно-валентного электролита при значениях $T = 298$ К; $R = 8,314$ Дж/(моль·К); $\varepsilon = 81$; $F = 9,64 \cdot 10^4$ Кл/моль; $c_0 = 10^{-1}, 10^{-3}, 10^{-5}$ моль/л будем иметь значения δ соответственно 1, 10, 100 нм.

5.4. Электрокинетический потенциал

Наличие электрического заряда на поверхности дисперсных частиц приводит к тому, что под действием электрического поля происходит относительное перемещение фаз. Вблизи поверхности твердого тела в результате действия сил адгезии образуется структурированный (закрепленный или малоподвижный) слой дисперсионной среды с некоторой толщиной Δ , и поэтому плоскость скольжения находится на некотором расстоянии от межфазной поверхности в диффузной части ДЭС.

Электрокинетический потенциал (ζ), или ζ -потенциал, можно рассматривать как потенциал плоскости, называемой границей

скольжения (см. рис. 5.1), лежащей в пределах диффузного слоя. Граница скольжения отделяет неподвижную (толщиной Δ), связанную с твердой поверхностью часть жидкой фазы от остальной ее части, в которой реализуется смещение. Положение границы скольжения точно установить невозможно, оно зависит от ряда факторов: скорости движения фаз, вязкости среды, природы фаз и др. В настоящее время нет общепринятой оценки толщины жестко связанного с поверхностью слоя Δ . Наиболее вероятно, что $\Delta \geq 10A^0$. Можно предполагать, что первый слой ионов со своими гидратными оболочками и первый слой молекул воды, смачивающих твердую фазу, не перемещаются относительно твердой фазы при течении жидкости.

Все факторы, влияющие на толщину диффузного слоя δ (уравнение (5.2)), изменяют значение ζ -потенциала. Эту связь можно проследить, если сопоставить уравнения (5.1) и (5.2). Подставив вместо ϕ значение ζ -потенциала в уравнение (5.1), найдем, что при увеличении толщины диффузного слоя δ электрокинетический потенциал возрастает при постоянном положении границы скольжения. Так как понижение температуры, введение в систему индифферентного электролита и увеличение заряда ионов ведут к уменьшению толщины диффузного слоя, то снижается и величина дзета-потенциала.

Важной, но не решенной до сих пор проблемой является установление количественного соотношения между термодинамическим ϕ_0 и ϕ_d потенциалами и электрокинетическим потенциалом ζ . В зависимости от толщины слоя Δ электрокинетический потенциал может приближаться к значению потенциала плотного слоя ϕ_d или быть меньше его. На различие ϕ_d и ζ -потенциала, кроме того, оказывает влияние рельеф границы раздела, микрошероховатость поверхности твердого тела. В некоторых случаях отличие термодинамического от электрокинетического потенциала может быть связано с гидратацией (набуханием) поверхности твердого тела и образованием трудно деформируемого гелеобразного слоя.

На основании сказанного двойной электрический слой можно представить следующим образом (рис. 5.1): внутренний слой де-

сольватированных потенциалопределяющих ионов. За ним следует итерновский (плотный) слой, содержащий противоионы, электрические центры заряда которых находятся на расстоянии ионного радиуса (d), что приводит к падению потенциала от φ_0 до φ_d . Несколько дальше располагается граница скольжения, на которой потенциал φ равен электрокинетическому потенциалу ζ ; за границей плотного слоя простирается область слоя Гун, заселенная диффузно распределенными положительно и отрицательно заряженными ионами с некоторым избытком противоионов.

Таким образом, в число характеристик двойного электрического слоя входят:

1. Термодинамический потенциал поверхности твердой фазы φ_0 .
2. Потенциал плотного слоя φ_d .
3. Электрокинетический потенциал ζ .
4. Эффективная толщина атмосферы противоионов $\delta = \frac{1}{\chi}$.

Абсолютные значения термодинамического потенциала поверхности φ_0 и потенциала диффузного слоя φ_d не могут быть определены. Это связано с тем, что φ_0 относится к числу гальвани-потенциалов, а для измерения φ_d необходимо было бы поместить измерительный электрод на границу плотного слоя, что невозможно. В отличие от этого, абсолютное значение ζ -потенциала (дзета-потенциал лежит в одной фазе – растворе) измеряется достаточно просто с привлечением электрокинетических явлений.

5.5. Влияние электролитов на строение ДЭС

Изменение электролитного состава дисперсионной среды приводит к изменениям в структуре двойного электрического слоя и сопровождается ионным обменом. Характер изменения ДЭС определяется концентрацией электролита (C_0), свойствами добавляемых противоионов и коионов: способностью достраивать кристаллическую решетку твердой фазы, специфической адсорбционной

способностью, соотношением зарядов вновь вводимых ионов и ионов, образующих ДЭС.

Введение в систему *индифферентного* электролита (не изменяющего потенциала поверхности φ_0 и специфически неадсорбирующегося) приводит к сжатию диффузного слоя, вследствие чего величина ζ -потенциала уменьшается; при больших концентрациях электролита в дисперсионной среде ДЭС предельно уплотняется и по толщине становится равным адсорбционному. При этом дзета-потенциал становится равным нулю. Такое состояние системы называется *изоэлектрическим* (рис. 5.2).

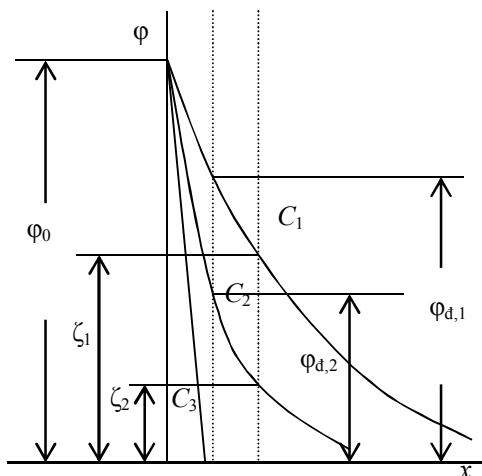


Рис. 5.2. Влияние индифферентного электролита на φ_d - и ζ -потенциалы ($c_1 < c_2 < c_3$)

Если в добавляемом электролите содержатся ионы, достраивающие твердую фазу (потенциалопределяющие ионы) или специфически адсорбирующиеся ионы, то наблюдается более сложная зависимость ζ -потенциала от концентрации электролита. Здесь следует различать два случая:

1. Если в электролите содержатся потенциалопределяющие ионы (*неиндифферентный электролит*), имеющие знак заряда про-

тивоиона, противоположный заряду поверхности, то добавление такого электролита ведет к полной перестройке ДЭС – к постепенному уменьшению абсолютной величины φ_0 -, φ_d - и ζ -потенциалов вплоть до нулевого значения и затем к перезарядке поверхности. При этом φ_0 -, φ_d - и ζ -потенциалы меняют свой знак (рис. 5.3).

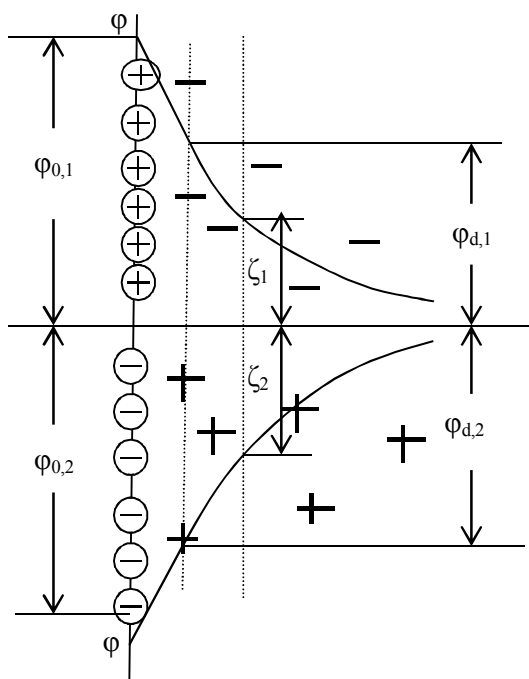


Рис. 5.3. Влияние индифферентного электролита на φ_0 -, φ_d - и ζ -потенциалы

2. Второй случай связан с возможностью сверхэквивалентной адсорбции противоионов под действием некулоновских (вандерваальсовых) сил. Этой способностью обладают многовалентные ионы (Al^{+3} , Th^{+4}) либо сложные органические ионы (алкалоиды, ПАВ, красители) (рис. 5.4, а). В результате ДЭС приобретает сложную трехслойную структуру, причем значение φ_0 остается постоянным (индифферентный электролит – ионы не могут до-

страивать кристаллическую решетку твердой фазы), а φ_d - и ζ -потенциалы меняют свой знак (рис. 5.4, б).

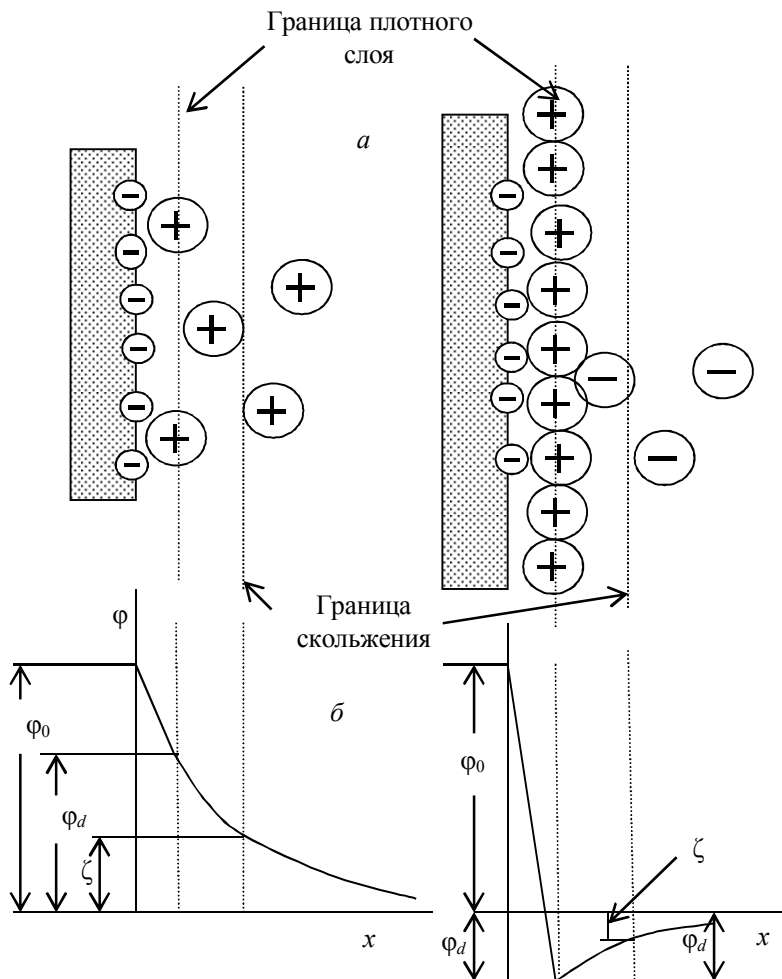


Рис. 5.4. Схема строения двойного электрического слоя и изменения потенциала с расстоянием до перезарядки (а) и после перезарядки (б). Добавляется индифферентный электролит, содержащий многозарядный катион

5.6. Строение мицеллы лиофобного золя

Согласно вышеизложенным представлениям о структуре двойного электрического слоя рассмотрим строение коллоидной частицы на примере иодида серебра (AgI).

Если к разбавленному раствору KI добавить эквивалентное количество раствора AgNO_3 , то частицы-кристаллы AgI растут, достигая значительной величины, превосходящей размеры коллоидных частиц.

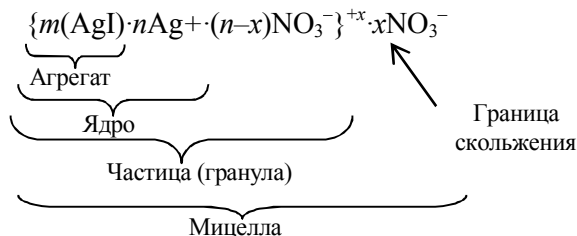
Если же одно из исходных веществ взято в небольшом избытке, то оно служит стабилизатором, сообщаящим устойчивость коллоидным частицам AgI . При избытке AgNO_3 в растворе будет находиться большое количество ионов Ag^+ и NO_3^- . Ионы Ag^+ (потенциалопределяющие ионы) способны достраивать кристаллическую решетку AgI , придавая ей положительный заряд. При этом происходит десольватация ионов серебра, они смешиваются с другими ионами Ag^+ , находящимися на поверхности, становясь неотличимыми от последних. Ионы NO_3^- (противоионы) подтягиваются из раствора, часть из них находится в непосредственной близости от ядра, образуя плотный слой, другие – располагаются дальше, образуя диффузный слой.

Разделение окружающих частицу противоионов на две части: движущуюся совместно с частицей, отрывающуюся под действием внешнего электрического поля от поверхности частицы, дает основание записывать своеобразные химические формулы, отражающие строение окруженных двойным электрическим слоем частиц.

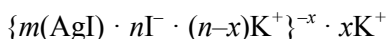
Такие образования называются *мицеллами гидрофобных зольей*.

Мицеллы включают в себя *агрегат* молекул ультрамикроскопических размеров (например, m молекул AgI). Агрегат вместе со слоем потенциалопределяющих ионов ($n \text{ Ag}^+$) образует *ядро*. Ядро вместе с частью противоионов $[(n-x) \text{ NO}_3^-]$, входящих внутрь границы скольжения, образуют *частицу (гранулу)*. Остальные x противоионов NO_3^- , которые не перемещаются вместе с частицей, образуют внешнюю часть мицеллы. Заряд частицы равен разности зарядов потенциалопределяющих ионов и противоионов, входя-

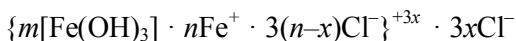
щих внутри плоскости скольжения. Мицелла, в отличие от гранулы (частицы), является электронейтральной:



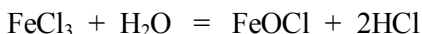
Мицелла золя AgI, полученная в избытке KI, имеет следующую формулу:



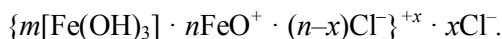
Золь гидроксида железа, полученный методом гидролиза хлорного железа (образуется слабокислый раствор), имеет мицеллу:



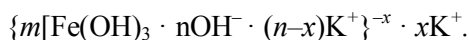
Согласно другой точке зрения ДЭС на частицах гидрозольа железа образуется за счет поверхностной диссоциации хлорокиси железа, являющейся продуктом гидролиза FeCl_3 :



В связи с этим мицелла золя гидроксида железа может быть выражена формулой



В том случае, когда в растворе имеется избыток щелочи (например, KOH), поверхность частиц гидроксида железа заряжается отрицательно:



Следует отметить, что приведенные формулы мицелл являются только качественными. Они позволяют судить о структуре по-

верхностных ионных слоев, но непригодны для количественной характеристики состава коллоидных частиц.

5.7. Экспериментальное определение электрокинетического потенциала

Электрокинетический потенциал (ξ -потенциал) является одним из важнейших параметров ДЭС – однозначной характеристикой электрических свойств границы раздела фаз. Знак и значение ζ -потенциала широко используется для характеристики электрических свойств поверхностей при рассмотрении адсорбции, адгезии, агрегативной устойчивости дисперсных систем, структурообразования в материалах и других важных процессов. Дзета-потенциал определяется при помощи электрокинетических явлений, наибольшее распространение из которых получили электрофорез и электроосмос.

Величину электрокинетического потенциала можно рассчитать по уравнению Гельмгольца–Смолуховского

$$\xi = \frac{\eta U}{\varepsilon \varepsilon_0 H}, \quad (5.3)$$

где η – вязкость среды ($\text{Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$); ε – диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – электрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$; U – линейная скорость перемещения частиц (м/с); H – градиент внешнего электрического поля (В/м). Подставляя в уравнение (5.3) значение вязкости и диэлектрической проницаемости для воды ($\eta = 0,01$ пуаз, $\varepsilon = 81$), получим

$$\xi = 1,4 \cdot 10^6 \frac{U}{H}. \quad (5.4)$$

Опытные значения электрофоретической скорости $U_{\text{эф}} = U/H$ обычно достигают $\approx 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$, а электрокинетического потенциала – до 100 мВ. Экспериментально определенные значения подвижности оказываются меньше расчетных. Это несовпадение

определяется в основном двумя эффектами, не учтенными при выводе уравнения (5.3): релаксационным и электрофоретическим торможениями. *Релаксационный эффект* проявляется в нарушении симметрии диффузного слоя вокруг частицы при движении фаз в противоположные стороны. При этом возникает внутреннее электрическое поле, направленное против внешнего поля. *Электрофоретическое торможение* обусловлено сопротивлением движению частицы обратным потоком противоионов, которые увлекает за собой жидкость. Кроме того, электрофоретическая скорость зависит от размера частиц и толщины диффузного слоя.

Таким образом, значения ζ -потенциала, рассчитанные по уравнению Гельмгольца–Смолуховского, не совпадают с его действительным значением, но все это не мешает использовать ζ -потенциал как сравнительную характеристику двойного электрического слоя.

Существует два способа определения скорости электрофореза: микроскопический и макроскопический, или метод передвигающейся границы.

Первый метод заключается в непосредственном измерении скорости движения частицы под ультрамикроскопом.

Метод макрофореза (или просто электрофореза) заключается в следующем. Коллоидный раствор помещают в U -образную трубку, сверху наливают разбавленный раствор некоагулирующего электролита, так называемую боковую жидкость, и наблюдают за скоростью перемещения границы раздела золь – боковая жидкость под действием приложенной к раствору разности потенциалов. В одном колене трубки граница раздела поднимается, так как коллоидные частицы переходят в боковую жидкость, в другом – опускается, так как частицы перемещаются вглубь коллоидного раствора.

Боковая жидкость необходима для создания границы раздела. При выборе боковой жидкости к ней предъявляются следующие требования:

1. Боковая жидкость не должна содержать коагулирующих ионов и по своему составу должна быть близка к межмицеллярной жидкости, иначе при переходе частиц золя в боковую жидкость будет меняться толщина диффузного слоя и, следовательно, элек-

трокинетический потенциал (будет меняться электрофоретическая скорость).

2. Для получения четкой границы раздела необходимо, чтобы электропроводность боковой жидкости была равна или немного больше электропроводности золя. Выполнение этого требования важно еще и потому, что облегчает расчеты, так как падение потенциала в электрофоретической трубке будет происходить равномерно и градиент потенциала как в золе, так и в боковой жидкости будет иметь одинаковое значение. Наилучшей боковой жидкостью является интермицеллярная жидкость.

Электрофоретическая скорость рассчитывается следующим образом:

$$U = h/t, \quad (5.5)$$

где h – путь, пройденный границей раздела, м; t – время, с.

Если электропроводность золя и боковой жидкости примерно одного порядка, то градиент потенциала внешнего электрического поля может быть найден:

$$H = \frac{E}{l}, \quad (5.6)$$

где E – внешняя разность потенциалов, В; l – расстояние между электродами, м.

Если боковая жидкость имеет удельную электропроводность χ_0 , сильно отличающуюся от удельной электропроводности золя χ_3 , то для подсчета градиента потенциала необходимо знать χ_0 и χ_3 (методика измерения электропроводности растворов электролитов описана в практикумах по физической химии, например, [11]), а также расстояние между границами золя l_3 . В этом случае расчет H ведут на основании следующих рассуждений.

Полное падение потенциала складывается из двух величин:

$$E = Hl_3 + H_0(l - l_3), \quad (5.7)$$

где Hl_3 – падение потенциала в коллоидном растворе; $H_0(l - l_3)$ – падение потенциала в боковой жидкости.

Так как сила тока во всех участках одинакова, то по закону Ома

$$\frac{Hl_3}{R_3} = \frac{H_0(l-l_3)}{R_0}, \quad (5.8)$$

где R_3 и R_0 – сопротивление золя и боковой жидкости; H_0 – градиент потенциала в боковой жидкости.

Так как $R = \rho \frac{l}{S}$, то $R_3 = \rho_3 \frac{l_3}{S}$ и $R_0 = \rho_0 \frac{l-l_3}{S}$, здесь ρ_3, ρ_0 – удельные сопротивления золя и боковой жидкости, S – поперечное сечение электрофоретической трубки.

Подставляя R_0 и R_3 в уравнение (5.8), получаем

$$\frac{H}{\rho_3} = \frac{H_0}{\rho_0}, \text{ откуда } H_0 = \frac{\rho_0}{\rho_3} H.$$

Подставляя H_0 в уравнение (5.7), получим

$$E = \frac{\rho_0}{\rho_3} H(l-l_3) + Hl_3,$$

откуда находим градиент потенциала H в коллоидном растворе

$$H = \frac{E}{\frac{\chi_3}{\chi_0}(l-l_3) + l_3}. \quad (5.9)$$

5.8. Лабораторная работа

«Электрофоретическое определение ξ -потенциала»

Цель работы: Получение золей гидроксида железа или берлинской лазури. Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза. Исследование влияния добавляемого электролита на величину ξ -потенциала.

Порядок выполнения работы. Для изучения электрофореза используют прибор, изображенный на рис. 5.5. Он представляет со-

бой U-образную трубку (1), к нижней части которой припаяна узкая стеклянная трубка (2) с воронкой (3) и краном (4).

Работу проводят в следующем порядке. Прибор для электрофореза тщательно промывают дистиллированной водой. При открытом кране (4) в воронку наливают небольшое количество коллоидного раствора так, чтобы вытеснить воздух из нижней части узкой трубки и крана и заполнить их коллоидным раствором. Затем закрывают кран, доливают в воронку золь, а в U-образную трубку (по другую сторону от крана) наливают 15 мл боковой жидкости.

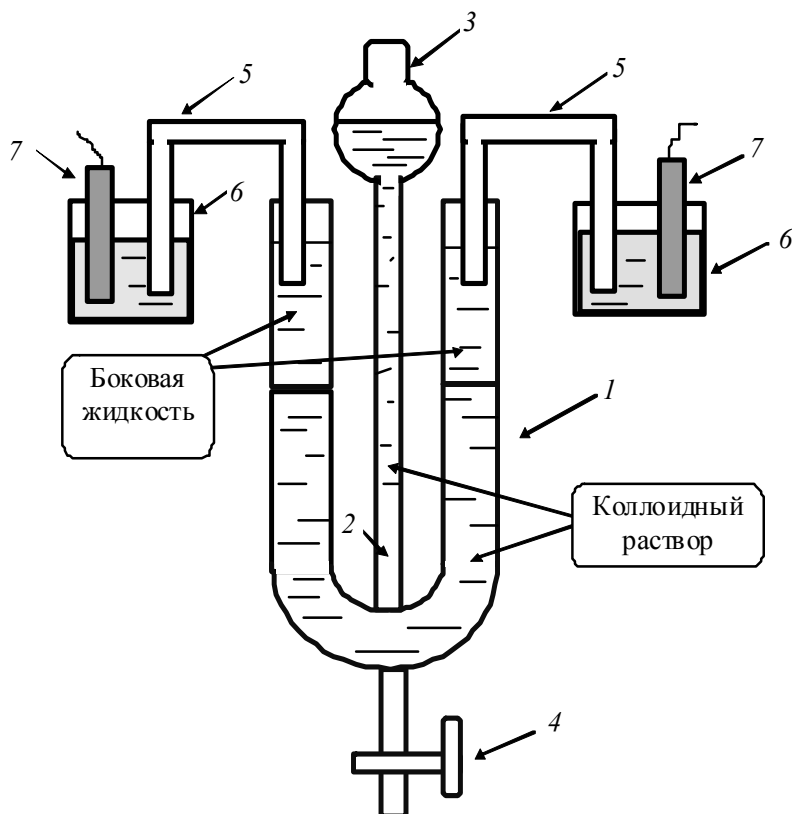


Рис. 5.5. Схема прибора для проведения электрофореза

Прибор закрепляют в штативе и в верхние отверстия электрофоретической трубки вводят концы агар-агаровых мостиков (5). Электролитические мостики необходимо предварительно ополоснуть дистиллированной водой. Другие концы электролитических мостиков погружают в небольшие стаканчики (6), заполненные 10%-ным раствором CuSO_4 , сюда же помещают предварительно зачищенные медные электроды (7).

Необходимо, чтобы в боковую жидкость погружалось одно и то же колено электролитического мостика, не побывавшее в растворе CuSO_4 . В противном случае, поскольку раствор сульфата меди пропитывает агар-агаровый студень, при погружении в боковую жидкость ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-} могут диффундировать и вызывать коагуляцию золь.

Затем осторожно открывают кран (4), чтобы золь медленно перетекал в U-образную трубку. Необходимо при этом получить резкую границу раздела коллоидный раствор – боковая жидкость, для чего золь следует вводить осторожно и медленно. Когда концы электролитических мостиков окажутся погруженными в боковую жидкость, а граница раздела золь – боковая жидкость будет находиться от них на расстоянии 2–3 см, кран осторожно закрывают. Подключают электроды к источнику постоянного тока, подают напряжение 100–120 В, отмечают положение границы раздела золь – боковая жидкость.

При изучении электрофореза выполняется по указанию преподавателя одно или несколько заданий, приведенных ниже.

Задание 1.

Цель работы: определение электрокинетического потенциала методом электрофореза.

Основные этапы работы:

1. По указанию преподавателя приготовить золи гидроксида железа или берлинской лазури и соответствующую боковую жидкость, пользуясь следующими методиками.

Методика 1. Золь гидроксида железа получают методом гидролиза FeCl_3 . Для этого к 85 мл дистиллированной воды, нагретой до кипения, медленно приливают 15 мл 2%-ного раствора

FeCl_3 . Смесь кипятят 1 мин и затем охлаждают при комнатной температуре.

В качестве боковой жидкости используют 0,01–0,03 М KCl или HCl .

Методика 2. Золь гидроксида железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Полученный гидролизом FeCl_3 для удаления образовавшейся соляной кислоты пропускают через колонку, заполненную слабоосновной смолой в OH -форме. Затем добавляют 0,2 М раствор KOH в расчете 0,4 мл на 50 мл золя.

В качестве боковой жидкости используют раствор, приготовленный разбавлением 0,4 мл 0,2 М раствора KOH 50 мл дистиллированной воды.

Методика 1. 6 мл 1%-ного раствора FeCl_3 разбавляют водой до 200 мл и добавляют 17 мл 0,1%-ного раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Методика 2. 50 мл 0,1%-ного раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ разбавляют водой до 250 мл и добавляют по каплям при перемешивании 1,7 мл 1%-ного раствора FeCl_3 .

Боковая жидкость для золя берлинской лазури – KCl концентрации 0,01 моль/л.

2. Измерить сопротивление полученных коллоидного раствора и боковой жидкости и рассчитать их удельную электрическую проводимость (χ_z и χ_0).

3. Собрать установку, изображенную на рис. 5.5. Заполнить электрофоретическую трубку золем и боковой жидкостью и подключить к источнику постоянного тока 100–120 В. Пользуясь секундомером, по шкале, нанесенной на миллиметровую бумагу, подклеенную к одному из колен U -образной трубки, определить скорость перемещения границы раздела золь – боковая жидкость U . Наблюдение удобнее вести по опускающейся границе. Скорость электрофореза измеряют три раза, наблюдая каждый раз за перемещением границы на расстояние 5 мм.

По уравнению (5.4) рассчитывают ζ -потенциал:

$$\xi = 1,4 \cdot 10^6 \frac{U}{H} = 1,4 \cdot 10^6 \frac{h}{t \cdot H} \text{ (В)},$$

где h – путь, пройденный границей раздела фаз, (м); t – время прохождения (с); H – градиент потенциала в золе (В/м), рассчитанный следующим образом:

1. Если удельная электропроводность золя и боковой жидкости одного порядка (электропроводности следует измерить перед проведением электрофореза), то градиент потенциала рассчитывают по уравнению $H = \frac{E}{l}$, где E – внешнее напряжение (В); l – расстояние

между концами электролитических мостиков (м), измеряется с помощью шнура или гибкой проволоки (электрическим сопротивлением самих мостиков можно пренебречь ввиду высоких концентраций в них электролита).

2. Если удельные электропроводности золя и боковой жидкости различаются на порядок и более, то градиент потенциала рассчитывают по формуле (5.9):

$$H = \frac{E}{\frac{\chi_3}{\chi_0}(l - l_3) + l_3},$$

где χ_3 и χ_0 – удельные электропроводности соответственно золя и боковой жидкости ($\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$), l_3 – расстояние между границами раздела золь – боковая жидкость в обоих коленах электрофоретической трубки (м), измеряется до начала электрофореза.

Задание 2.

Цель работы: исследование влияния электролитов на величину электрокинетического потенциала золя гидроксида железа.

1. Приготовить золь гидроксида железа по методике 1 или по методике 2 (задание 1).

2. Определить знак и величину ζ -потенциала золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, по методике, указанной в задании 1.

3. Определить величину ζ -потенциала золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с добавлением электролита. Для этого к золю, полученному по методике 1, добавляют 0,01 М раствора Na_2SO_4 в расчете 1 мл раствора на 50 мл золя; к золю, полученному по методике 2, добавляют 0,02 М раствора CaCl_2 в расчете 1 мл раствора на 50 мл золя.

4. Сравнить величины ζ -потенциалов исходного золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и золя с добавлением электролита. Дайте объяснение полученным результатам.

5.9. Вопросы для самоконтроля

1. Укажите возможные причины возникновения двойного электрического слоя.

2. Какие ионы называются потенциалопределяющими? Какие ионы чаще всего могут выступать в качестве потенциалопределяющих? Какие ионы выступают в роли противоионов и коионов?

3. Под действием каких сил происходит формирование двойного электрического слоя?

4. Как изменяется потенциал в ДЭС с увеличением расстояния от поверхности?

5. Что называется эффективной толщиной диффузного слоя? От каких факторов она зависит?

6. Что понимают под термодинамическим потенциалом ϕ_0 , потенциалом диффузного слоя ϕ_d и электрокинетическим потенциалом ζ ? Что Вам известно о соотношении между ними?

7. Перечислите электрокинетические явления и объясните, чем они обусловлены. Какие Вам известны практические применения этих явлений?

8. В чем сходство и различие электрофореза и электролиза?

9. Какие факторы могут влиять на величину ζ -потенциала? Покажите, как будет меняться величина ζ -потенциала отрицательно заряженных частиц при введении индифферентных электролитов, содержащих KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

10. При введении каких электролитов может измениться термодинамический потенциал ϕ_0 ? При добавлении каких электролитов величина и знак термодинамического потенциала не меняется, а ϕ_d - и ζ -потенциалы меняют свой знак на обратный?

11. Какие методы измерения дзета-потенциала существуют? В чем сущность метода макрофореза?

12. Проанализируйте уравнение Гельмгольца–Смолуховского для скорости электрофореза. Поясните границы его применимости.

13. Что понимают под градиентом потенциала (H) и какие методы его расчета существуют?

14. Какую роль играет боковая жидкость, какими свойствами она должна обладать?

15. Какие способы определения знака заряда коллоидных частиц Вы знаете?

16. Каково строение мицеллы гидрофобного золя? Приведите примеры.

Глава 6. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

По природе устойчивости и интенсивности межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз дисперсные системы подразделяются на два класса: лиофильные и лиофобные.

Для *лиофильных* систем характерны высокая степень родственности дисперсной фазы и дисперсионной среды и, соответственно, низкие значения поверхностной энергии на межфазных границах. В процессе получения лиофильных систем энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$). Леофильные системы – это равновесные, термодинамически устойчивые системы. К ним относятся растворы мицеллообразующих ПАВ, критические эмульсии, микроэмульсии. Эти коллоидные системы могут образовываться самопроизвольно и обнаруживают полную термодинамическую устойчивость как относительно агрегирования в макрофазу, так и относительно диспергирования до молекулярных размеров частиц.

К *лиофобным* дисперсным системам относят грубо- и высокодисперсные системы, термодинамически неравновесные вследствие значительного избытка поверхностной энергии, связанного как с наличием высокоразвитой поверхности раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды, так и со сравнительно большими значениями межфазного натяжения. Этот избыток поверхностной энергии ($G^S = \sigma \cdot S$) обуславливает принципиальную неустойчивость лиофобных дисперсных систем, т.е. протекание в них различных процессов, ведущих к разрушению дисперсных систем. Скорость протекания этих процессов определяется природой, фазовым состоянием и составом дисперсной фазы и дисперсионной среды, а также дисперсностью и концентрацией дисперсной фазы. Леофобные системы нельзя получить самопроизвольным диспергированием.

Под устойчивостью лиофобных термодинамически неравновесных дисперсных систем подразумевается их способность сопротивляться процессам, ведущим к изменению их строения, т.е. дисперсности, характера распределения частиц по размерам, а также распределению в объеме дисперсионной среды.

Несмотря на то, что лиофобные золи термодинамически неустойчивы, определенной устойчивостью они обладают и могут существовать в течение длительного времени. Очевидно, эти золи находятся в метастабильном состоянии, т.е. характеризуются наличием определенного потенциального барьера, препятствующего агрегации частиц.

Н.П. Песковым было предложено различать седиментационную и агрегативную устойчивости дисперсных систем.

Седиментационная (кинетическая) *устойчивость* – это устойчивость по отношению к силе тяжести, она характеризует способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц по объему дисперсионной среды. *Агрегативная устойчивость* – способность системы к сохранению дисперсности частиц дисперсной фазы. Агрегативная устойчивость характеризует способность системы противостоять процессам, ведущим к уменьшению избыточной поверхностной энергии (G^S). При нарушении агрегативной устойчивости происходит слипание частиц – коагуляция. *Коагуляция* – агрегация частиц дисперсной фазы с последующим выпадением их в осадок. Нарушение агрегативной устойчивости обычно сопровождается и потерей седиментационной устойчивости.

6.1. Некоторые особенности коагуляции лиофобных зольей

Экспериментально установлены следующие закономерности коагуляции типичных лиофобных зольей:

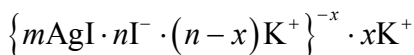
1. Изменение любого внешнего параметра системы (изменение температуры, воздействие различных излучений, механические воздействия, химические агенты и т.д.) может вызвать нарушение ее устойчивости

2. Все без исключения сильные электролиты вызывают коагуляцию при увеличении концентрации их в растворе.

Минимальная концентрация электролита, при которой в дисперсной системе начинается коагуляция, обнаруживаемая экспериментально (например, по изменению окраски, оптической плотности раствора или по помутнению, выпадению осадка и т.д.),

называется *критической концентрацией* или *порогом коагуляции* ($c_{кр}$). Эта величина служит сравнительным критерием агрегативной устойчивости дисперсной системы. Наряду с порогом коагуляции используется и такая характеристика, как *коагулирующая способность* (V_K), которая связана с порогом коагуляции выражением $c_{кр} = 1 / V_K$. V_K представляет собой объем золя, скоагулированного 1 моль-ионом противоионов.

3. Коагулирующим действием обладает тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы (одноименный со знаком противоионов). Например, для золя иодида серебра



коагулирующими ионами являются катионы K^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} . Коагулирующая способность иона ($V_{кр}$), имеющего тот же знак, что и противоион, резко возрастает с увеличением заряда иона. Установленные закономерности нашли свое выражение в правиле Шульце–Гарди:

Коагулирующее действие оказывает ион того же знака, что и противоион, коагулирующая способность возрастает пропорционально некоторой высокой степени его заряда. То есть порог коагуляции изменяется обратно пропорционально заряду коагулирующего иона, возведенного в некоторую степень:

$$c_{кр} = \frac{\text{const}}{Z^n}, \quad (6.1)$$

где Z – заряд противоиона, $n = 2 \div 6$.

4. В ряду ионов с одинаковым зарядом коагулирующая способность возрастает с ростом собственных размеров ионов – такие ряды называются лиотропными.

Например:

- для одновалентных катионов: $Li < Na < K < Rb < Cs$;
- для одновалентных анионов: $Cl < Br < NO_3 < I^- < NCS^-$.

6.2. Основы теории устойчивости лиофобных золей

Основные положения современной теории устойчивости лиофобных золей были изложены в 1937–1941 г. в работах Б.В. Дерягина, Л.Д. Ландау, Е. Фервея и Дж. Овербека. По начальным буквам их фамилий эта теория получила название ДЛФО (DLVO). В теории рассматривается баланс (соотношение) сил, которые действуют в прослойке жидкости между частицами. Агрегативная устойчивость лиофобных дисперсных систем определяется знаком и величиной расклинивающего давления, возникающего при сближении частиц дисперсной фазы. *Расклинивающее давление* (Π) – *избыточное давление, которое возникает в межфазной прослойке при ее утоньшении*. Различают следующие составляющие расклинивающего давления: молекулярную (Π_m), электростатическую (Π_ϵ), структурную ($\Pi_{стр}$), адсорбционную (Π_a).

Молекулярная составляющая расклинивающего давления (Π_m) обусловлена ван-дер-ваальсовым взаимодействием частиц дисперсной фазы (в основном это силы притяжения).

Электростатическая составляющая (Π_ϵ) возникает при перекрытии двойных электрических слоев сближающихся мицелл (чаще всего это силы отталкивания).

Структурную составляющую ($\Pi_{стр}$) связывают с сольватацией поверхности частиц, т.е. с образованием поверхностных слоев дисперсионной среды с особой структурой, отличной от структуры той же жидкости в объеме. У лиофильных систем, для которых характерно сильное взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой, эти поверхностные слои могут быть достаточно протяженными.

Адсорбционной составляющей (Π_a) расклинивающего давления принято называть силу, возникающую при перекрытии молекулярных адсорбционных слоев. Она особенно заметна при адсорбции длинноцепочечных ПАВ. Как правило, эта составляющая обуславливает отталкивание частиц.

Расклинивающее давление представляет суммарный вклад всех составляющих:

$$\Pi = \Pi_m + \Pi_\epsilon + \Pi_{стр} + \Pi_a.$$

При рассмотрении устойчивости типичных лиофобных систем, для которых характерно слабое взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой, учитывают только молекулярную и электростатическую составляющие расклинивающего давления:

$$\Pi = \Pi_{\text{м}} + \Pi_{\text{э}}.$$

Простейшая схема количественного анализа коагулирующего действия электролита может быть основана на приближенных выражениях, описывающих зависимости молекулярной ($U_{\text{м}}$) и электростатической энергии взаимодействия ($U_{\text{э}}$) между частицами дисперсной фазы в зависимости от расстояния между ними:

$$U = U_{\text{м}} + U_{\text{э}}.$$

6.2.1. Энергия притяжения между частицами ($U_{\text{м}}$)

Притяжение между частицами обусловлено ван-дер-ваальсовыми силами. Энергия ван-дер-ваальсового притяжения между двумя молекулами в зависимости от расстояния между ними (r) включает три составляющие: диполь – дипольное ориентационное взаимодействие; взаимодействие диполя с неполярной молекулой – индукционное взаимодействие; дисперсионное взаимодействие двух неполярных молекул. Дисперсионные силы возникают по причине того, что даже нейтральные атомы представляют собой системы колеблющихся зарядов вследствие наличия положительного ядра и отрицательно заряженных электронов. Все это приводит к тому, что в неполярных атомах и молекулах возникают мгновенные диполи, которые индуцируют возникновение диполя в соседних молекулах. Результатом взаимодействия наведенных диполей между собой является притяжение молекул.

Основное различие между ориентационными и индукционными силами, с одной стороны, и дисперсионными – с другой, проявляется при применении этих представлений к коллоидным явлениям, когда рассматриваются силы притяжения между частицами дисперсной фазы:

$$U_m = \left(-\frac{1\mu_1^2\mu_2^2}{kTr^6} \right) + \left(-\frac{\mu_2^2\alpha_2}{r^6} \right) + \left(-\frac{3h\nu_0\alpha^2}{4r^6} \right). \quad (6.2)$$

Ориентационное
↑
Индукционное
Дисперсионное

{
}

 Взаимодействие

Здесь μ – дипольный момент, α – поляризуемость молекул, h – постоянная Планка, ν_0 – характерная частота колебания зарядов.

Из сил Ван-дер-Ваальса наиболее универсальными являются дисперсионные взаимодействия. Это связано с тем, что дисперсионное взаимодействие слабо экранируемое (дисперсионные силы приблизительно аддитивны), т.е. взаимодействие двух молекул друг с другом не зависит от присутствия соседних. Поэтому взаимодействие двух частиц дисперсной фазы, находящихся на расстоянии h , является результатом суммирования притяжения всех отдельных молекул, составляющих эти частицы. Если расстояние (h) заметно превосходит размеры молекул и недисперсионные силы становятся неощутимыми, то энергия межмолекулярного притяжения (U_m) практически целиком определяется дисперсионными силами. В этом случае, когда расстояние между частицами (h) больше, чем молекулярное, но соизмеримое с размером самих частиц, энергия дисперсионного взаимодействия (притяжение) изменяется с расстоянием по уравнению

$$U_m = -\frac{A}{12\pi h^2}, \quad A = \frac{3}{4}h\nu_0 a^2 n_2, \quad (6.3)$$

где A – константа Гамакера, определяется числом молекул n в единице объема взаимодействующих фаз, поляризуемостью молекул α и энергией ионизации $h\nu_0$. Отрицательный знак в уравнении (6.2) свидетельствует о стремлении частиц к сближению под действием сил межмолекулярного притяжения.

Уравнение (6.3) справедливо, когда частицы находятся на расстоянии друг от друга меньше 100 нм. Для больших расстояний в

формулу (6.3) необходимо ввести поправку на электромагнитное запаздывание, связанную с конечной скоростью распространения электромагнитных волн. Эта поправка приводит к более медленному убыванию энергии молекулярного притяжения с расстоянием. Тогда

$$U_{\text{м}} = -\frac{A}{12\pi h^3}. \quad (6.4)$$

Из уравнений (6.3), (6.4) видно, что энергия притяжения частиц обратно пропорциональна квадрату или кубу расстояния между ними. Это указывает на то, что энергия притяжения между частицами значительно медленнее уменьшается с расстоянием, чем энергия притяжения между молекулами или атомами, которая обратно пропорциональна расстоянию в шестой степени. Отсюда следует, что частицы коллоидных систем взаимодействуют на более дальних расстояниях, чем молекулы (атомы).

Величина A в уравнениях (6.3), (6.4) учитывает природу взаимодействующих тел. Если учесть, что взаимодействующие частицы находятся не в вакууме, а в дисперсионной среде, то константа A заменяется на величину A^* :

$$A^* = A_{\text{ф}} + A_{\text{с}} - A_{\text{сф}}, \quad (6.5)$$

где $A_{\text{ф}}$ и $A_{\text{с}}$ – константы Гамакера для дисперсной фазы и дисперсионной среды; $A_{\text{сф}}$ – постоянная взаимодействия среды и фазы.

Чем сильнее взаимодействуют фаза и дисперсионная среда, тем больше $A_{\text{сф}}$ и меньше A^* , а это значит, что уменьшаются силы притяжения между частицами.

Учитывая уравнение (6.3) (без учета электромагнитного запаздывания), получим для энергии молекулярного притяжения

$$U_{\text{м}} = -\frac{A^*}{12\pi h^2}. \quad (6.6)$$

6.2.2. Энергия электростатического отталкивания

Агрегативная устойчивость ионостабилизированных лиофобных золь обеспечивается, прежде всего, наличием на поверхности дисперсных систем двойных электрических слоев. Пока мицеллы находятся на таком расстоянии, что двойные электрические слои их не перекрываются, между ними действуют только силы притяжения, обусловленные дисперсионными взаимодействиями между ядрами мицелл (рис. 6.1, *а*). Электростатическое отталкивание возникает только при перекрытии двойных электрических слоев мицелл, сближающихся в броуновском движении (рис 6.1, *б*). При этом, если энергия электростатического отталкивания больше энергии молекулярного притяжения ($U_э > U_м$), то мицеллы разойдутся и слипание их не произойдет. Если же энергия электростатического отталкивания становится меньше энергии притяжения ($U_э < U_м$), то произойдет объединение частиц и вытекание жидкой дисперсионной среды.

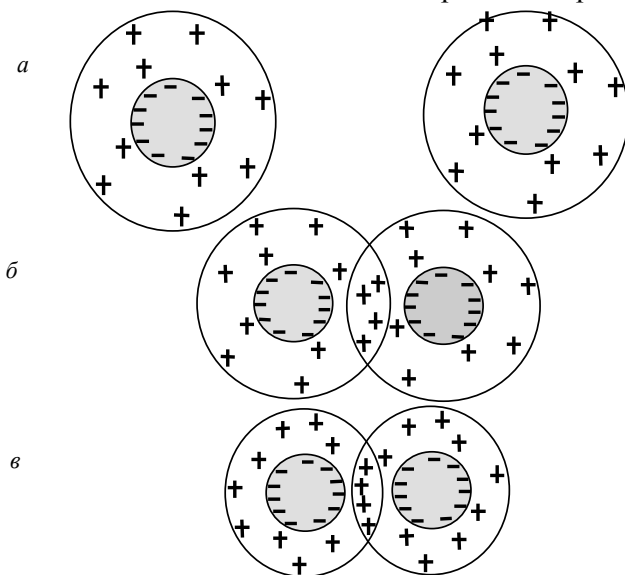


Рис. 6.1. Схема расположения мицелл до перекрытия (*а*), после перекрытия двойных электрических слоев (*б*) и после добавления индифферентного электролита (*в*)

По теории ДЛФО энергия электростатического отталкивания (U_0) убывает с расстоянием по экспоненциальному закону.

Для области малых электрических потенциалов ($\varphi_0 < 25$ мВ) энергия отталкивания частиц равна

$$U_0 = \frac{4(FZ)^2 c \varphi_0^2 e^{-\chi h}}{\chi RT}, \quad (6.7)$$

где φ_0 – термодинамический потенциал поверхности; χ – величина, обратная толщине диффузного слоя; h – расстояние между частицами; Z – заряд иона; c_0 – концентрация противоионов в дисперсионной среде; T – температура; F – число Фарадея.

При больших потенциалах ($\varphi_0 > 100$ мВ) эта энергия определяется уравнением

$$U_0 = \frac{64RTc_0 e^{-\chi h}}{\chi}. \quad (6.8)$$

Эти уравнения были получены для случая взаимодействия двух плоскопараллельных пластин (радиус кривизны частицы $\gg$ толщины диффузного ДЭС) и симметричного электролита ($Z_+ = Z_-$), для которого

$$\chi = FZ \sqrt{\frac{8\pi c_0}{\varepsilon RT}}, \quad (6.9)$$

где Z – заряд иона; ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды.

Таким образом, энергия отталкивания частиц возрастает с уменьшением расстояния по экспоненциальному закону, при этом в области малых потенциалов она сильно зависит от значения термодинамического потенциала (φ_0^2) (уравнение (6.7)), с ростом же потенциала эта зависимость становится менее заметной и при $\varphi_0 > 100$ мВ перестает влиять на энергию отталкивания (уравнение (6.8)).

Расчеты энергии отталкивания по уравнениям (6.7) и (6.8) показывают, что U_0 уменьшается при увеличении концентрации электролита (c_0), заряда противоиона (Z), а также уменьшения термодинамического потенциала φ_0 .

Имея отдельные выражения для энергии электростатического отталкивания (6.7), (6.8) и энергии притяжения частиц (6.6), простым сложением получим общую энергию взаимодействия $U(h)$ между двумя частицами (пластинами). Для области малых электрических потенциалов суммарная энергия взаимодействия равна

$$U(h) = \frac{4(FZ)^2 \varphi_o^2 c_o e^{-\chi h}}{\chi RT} - \frac{A^*}{12\pi h^2}. \quad (6.10)$$

При больших потенциалах поверхности эта энергия определяется уравнением

$$U(h) = \frac{64RTc_o e^{-\chi h}}{\chi} - \frac{A^*}{12\pi h^2}. \quad (6.11)$$

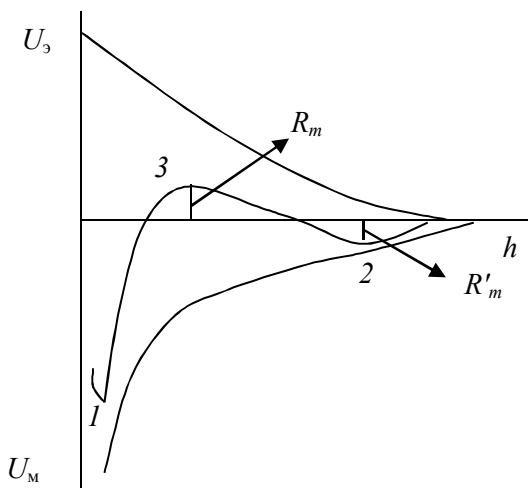


Рис. 6.2. Кривые потенциальной энергии в зависимости от расстояния между частицами

В соответствии с теорией ДЛФО соотношения (6.10), (6.11) определяют поведение дисперсных систем. Их устойчивость зави-

сит от знака и значения общей потенциальной энергии взаимодействия частиц $U(h)$. Результирующий знак суммарной энергии взаимодействия заранее предсказать нельзя, поскольку для U_s зависимость имеет экспоненциальный характер, а для U_m – степенной. При $h \rightarrow 0$ $U_s \rightarrow \text{const}$, а $U_m \rightarrow \infty$ (без учета сил отталкивания электронных оболочек). Следовательно, на малых расстояниях преобладает притяжение. На больших расстояниях также преобладает притяжение, поскольку степенная функция убывает значительно медленнее, чем экспонента. На средних расстояниях может преобладать отталкивание при малых χ (т.е. в разбавленных растворах) и при больших ϕ_0 . В этом случае на кривой $U(h) = f(h)$ появляется потенциальный барьер и два минимума (см. рис. 6.2). Первичный минимум 1 отвечает непосредственному слипанию частиц, вторичный 2 – их притяжению через прослойку дисперсионной среды. Максимум (R_m) на средних расстояниях характеризует потенциальный барьер, препятствующий слипанию частиц.

Возможность сближения частиц в элементарном акте коагуляции определяется высотой барьера и глубиной ям. Из соотношений (6.8), (6.10) следует, что добавление электролита в систему ведет к сжатию двойного электрического слоя (ДЭС) и, соответственно, к сужению области действия сил электростатического отталкивания. В результате максимум (R_m) на кривой зависимости $U(h)$ снижается вплоть до исчезновения и сдвигается в область меньших значений h . Снижение и сдвиг максимума отражают преобладание сил притяжения над силами отталкивания, что ведет к понижению устойчивости коллоидной системы.

При рассмотрении устойчивости лиофобных систем, стабилизированных диффузными ионными слоями, следует высоту барьера R_m сопоставлять с энергией теплового движения частиц kT . Различают три наиболее характерных типа потенциальных кривых, отвечающих определенным состояниям устойчивости дисперсных систем (рис. 6.3).

1. Кривая 1 на рис. 6.3 отвечает такому состоянию дисперсной системы, когда при любом расстоянии между частицами преобладает энергия притяжения над энергией отталкивания. При таком состоянии дисперсной системы наблюдается быстрая коагуляция.

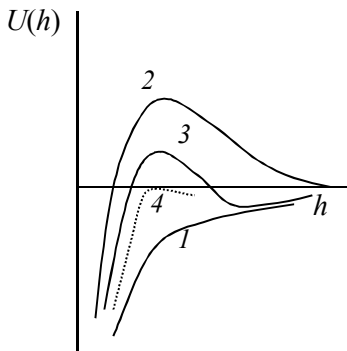


Рис. 6.3. Потенциальные кривые для дисперсных систем с разной степенью устойчивости

2. Кривая 2 отвечает состоянию с высоким потенциальным барьером ($R_m \gg kT$) при отсутствии или малой глубине вторичного минимума ($R'_m \leq kT$). Вероятность образования агрегатов частиц в таких условиях очень мала, и дисперсные системы обладают большой агрегативной устойчивостью.

3. Кривая 3 указывает на наличие достаточно высокого потенциального барьера $U_{\max}$ и глубокого вторичного минимума ($R_m^1 \gg kT$). В таких системах происходит так называемое *дальнее взаимодействие* двух частиц. Благодаря наличию потенциального барьера R_m частицы не имеют непосредственного контакта и разделены прослойками дисперсионной среды. Такое состояние отвечает обратимости коагуляции. В этом состоянии возможна пептизация золя.

Пептизация – это переход в коллоидный раствор осадков, образовавшихся при коагуляции.

Выпавшие при коагуляции осадки имеют различную структуру. Одни из них плотны, компактны, что говорит о тесном контакте частиц, и коагуляция в этом случае носит необратимый характер. Другие коагуляты занимают большой объем, имеют рыхлую, ажурную структуру, частицы в них обособлены, разделены тонкими прослойками жидкости и сжатыми ионными слоями. Такие осадки (коагелы) можно вернуть в состояние золя. Пептизация тем более вероятна, чем больше лиофилизирован осадок и чем меньше

времени прошло с момента коагуляции, потому что с течением времени при ближнем взаимодействии происходит постепенное срастание частиц. Очень трудно осуществить пептизацию осадка, полученного путем коагуляции золя поливалентными ионами, прочно адсорбирующимися на поверхности твердой фазы.

Способ практического проведения пептизации зависит от причин, вызвавших коагуляцию. В случае концентрационной коагуляции следует отмыть коагулят от электролита водой, используя декантацию, фильтрацию или диализ. В случае нейтрализационной коагуляции следует воздействовать раствором электролита.

В соответствии с теорией ДЛФО добавление электролита в дисперсную систему приводит к сжатию двойного электрического слоя, при этом энергетический барьер (R_m) снижается, и частицы дисперсной фазы могут подойти друг к другу на расстояния, на которых преобладают силы притяжения. Сжатие двойного электрического слоя и, соответственно, снижение барьера R_m происходят как за счет увеличения c_0 и χ при введении в систему индифферентного электролита (6.9), так и за счет уменьшения электрического потенциала поверхности ϕ_0 в результате добавления неиндифферентного электролита (6.8). В соответствии с этим различают два типа электролитной коагуляции:

- 1) концентрационную, протекающую вследствие сжатия диффузной части ДЭС (потенциал поверхности при этом не изменяется);
- 2) нейтрализационную, происходящую в результате снижения поверхностного потенциала частиц.

По теории ДЛФО при концентрации электролита, равной порогу коагуляции C_{KP} , потенциальная кривая дисперсной системы находится в области отрицательных значений, только ее максимум, отвечающий потенциальному барьеру, лежит на оси абсцисс (см. рис. 6.3, кривая 4). Точке касания потенциальной кривой соответствуют два условия: равенство нулю суммарной энергии взаимодействия частиц и ее производной по расстоянию между частицами

$$U(h) = 0, dU(h) / dh = 0. \quad (6.12)$$

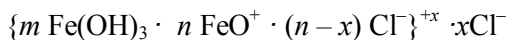
6.3. Типы электролитной коагуляции

6.3.1. Концентрационная коагуляция

Концентрационная электролитная коагуляция обычно наблюдается у золь с сильнозаряженными частицами ($\varphi_0 > 100$ мВ) при введении в дисперсную систему индифферентного электролита. В этом случае для оценки суммарной энергии взаимодействия между частицами $U(h)$ следует использовать уравнение (6.11):

$$U(h) = \frac{64RTc_0 e^{-\chi h}}{\chi} - \frac{A^*}{12\pi h^2}.$$

Для того чтобы понять механизм концентрационной коагуляции, рассмотрим поведение золь гидроксида железа, полученного гидролизом FeCl_3 , при добавлении K_2SO_4 . Золь гидроксида железа относится к числу сильнозаряженных систем и имеет строение мицеллы



Характер изменения потенциала φ и суммарной энергии взаимодействия между частицами $U(h)$ в зависимости от расстояния представлен на рис. 6.4, а, б. Как следует из уравнения (6.10), энергия электростатического отталкивания U_s является сложной функцией от χ ; основной вклад в зависимость $U_s = f(\chi)$ вносит экспоненциальный член. При введении в золь индифферентного электролита K_2SO_4 происходит ионный обмен, который сопровождается сжатием двойного электрического слоя (рис. 6.4, а), при этом электрический потенциал поверхности φ_0 не изменяется. Уменьшение толщины диффузного ДЭС приводит к снижению энергии отталкивания (радиус действия электростатических сил уменьшается). При концентрациях электролита $C > C_{\text{кр}}$ электростатические силы на всех расстояниях меньше сил притяжения (рис. 6.4, б, кривая 3). Это приводит к уменьшению потенциального барьера U_{max} , золь становится агрегативно неустойчивым и происходит коагуляция.

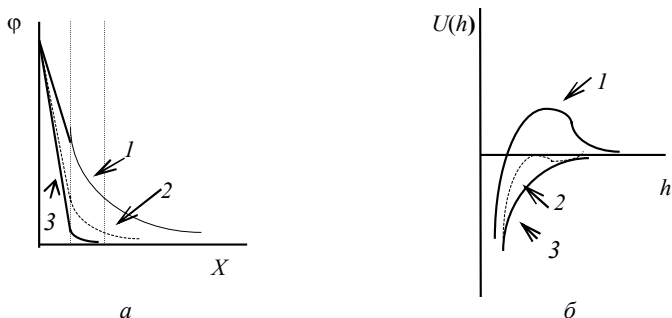


Рис. 6.4. Изменение потенциала φ с расстоянием (*а*: кривая 1 показывает изменение потенциала до, а кривые 2, 3 – после введения в систему электролита) и изменение суммарной энергии взаимодействия $U(h)$ частиц от расстояния между ними (*б*) при разных концентрациях электролита: кривая 1 характеризует агрегативно устойчивую систему; кривые 2, 3 характеризуют агрегативно неустойчивую систему

В теории ДЛФО порог коагуляции рассчитывают на основании предположения о том, что при $c = c_{\text{кр}}$ потенциальная кривая имеет вид, представленный на рис. 6.4, б, кривая 2, что соответствует равенству энергии отталкивания и энергии притяжения (6.11).

При этом критическая концентрация электролита $c_{\text{кр}}$ обратно пропорциональна заряду противоиона в шестой степени:

$$c_{\text{кр}} = \frac{\text{const}}{z^6}. \quad (6.13)$$

Величины, обратные порогу коагуляции (коагулирующие способности), для электролитов с одно-, двух- и трехзарядными противоионами образуют в этом случае ряд 1 : 64 : 729. Таким образом, эмпирическая закономерность, известная как правило Шульце–Гарди, получила теоретическое обоснование в рамках теории ДЛФО, в соответствии с которой в случае сильно заряженных частиц зольная концентрация электролита, отвечающая полной потере устойчивости, обратно пропорциональна заряду коагулирующего иона в шестой степени.

6.3.2. Нейтрализационная коагуляция

Нейтрализационная электролитная коагуляция характерна для коллоидных систем, содержащих слабо заряженные частицы ($\varphi_0 < 25 \text{ мВ}$) при введении неиндифферентного электролита. Такая ситуация возникает, когда вводимый электролит содержит ион, способный входить в решетку и имеющий заряд, противоположный знаку потенциалопределяющих ионов.

В этом случае расчет суммарной энергии взаимодействия проводят по уравнению (6.10):

$$U(h) = \frac{4(FZ)^2 c_0 \varphi_0^2 e^{-\chi h}}{\chi RT} - \frac{A^*}{12\pi h^2}.$$

Как следует из этого уравнения, при введении неиндифферентного электролита, способного уменьшать абсолютное значение φ_0 , энергия отталкивания уменьшается, $U_s = f(\varphi_0^2)$. При определенном значении концентрации электролита ($c_{\text{кр}}$) энергия отталкивания становится равной энергии притяжения и потенциальный барьер U_{max} уменьшается до нуля. Принимая во внимание условия коагуляции (уравнения 6.12), можно получить уравнение, связывающее порог коагуляции и заряд коагулирующего иона:

$$c_{\text{кр}} = \frac{\text{const}}{z^2}. \quad (6.14)$$

Здесь в константу включены все величины, кроме заряда коагулирующего иона (z) и порога коагуляции ($c_{\text{кр}}$). Таким образом, критическая концентрация электролита слабее зависит от величины заряда противоиона, чем в случае концентрационной коагуляции. Из уравнения (6.14) можно найти, при каком соотношении φ_0 , χ и A^* начинается быстрая коагуляция:

$$\frac{\varphi_0^2 \varepsilon}{A^* \chi_{\text{кр}}} \approx \text{const}. \quad (6.15)$$

Таким образом, при малых потенциалах порог быстрой коагуляции отвечает определенному соотношению между потенциалом φ_0 , толщиной диффузной части двойного электрического слоя

($\delta = 1/\chi$) и постоянной Гамакера A^* . Входящая в этот критерий величина $\frac{\varphi_{0, \text{кр}}^2 \varepsilon}{\chi_{\text{кр}}}$ описывает электростатическую энергию отталкивания

диффузных слоев ионов, а постоянная Гамакера A^* – энергию молекулярного притяжения. Отношение этих двух характерных энергий взаимодействия определяет устойчивость системы в рассматриваемой ситуации.

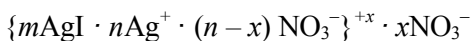
При малых значениях φ_0 -потенциала и невысоких концентрациях электролита величины φ_0 -, φ_d - и ξ -потенциалов близки и при добавлении неиндифферентного электролита изменяются одинаковым образом (рис. 6.4, кривые 1, 2), поэтому вместо φ_0 в уравнение (6.13) можно подставить ξ -потенциал:

$$\frac{\xi_{\text{кр}}^2 \varepsilon}{A^* \chi_{\text{кр}}} \approx \text{const} . \quad (6.15)$$

Следовательно, в случае нейтрализационной коагуляции ξ -потенциал может выступать в роли критерия коагуляции.

Для нейтрализационной коагуляции характерна область между минимальной и максимальной концентрациями электролита. При введении электролита в количестве, превышающем некоторое максимальное значение, дисперсная система может перейти во вторую область устойчивости, в которой частицы будут иметь заряд, противоположный заряду частиц в первой области устойчивости.

В качестве примера можно рассмотреть коагуляцию золя AgI, частицы которого заряжены положительно, при введении в систему раствора KI.



KI – неиндифферентный электролит, ион Γ может дотраивать кристаллическую решетку AgI, нейтрализуя при этом поверхностный заряд. При добавлении в золь небольших количеств KI происходит уменьшение φ_0 , φ_d - и ξ -потенциалов (рис. 6.5, а, кривые 1, 2).

В соответствии с уравнениями (6.10), (6.13) уменьшение φ_0 приводит к уменьшению энергии электростатического отталкивания, вели-

чина потенциального барьера $U_{\max}$ при этом становится равной нулю (рис. 6.5, б, кривая 2), начинается быстрая коагуляция. Этому отвечает первый порог коагуляции – точка C_1 рис. 6.6. Дальнейшее увеличение концентрации электролита (КИ) ведет к падению ζ -потенциала до нуля, а затем – к перезарядке поверхности, вызванной изменением знака φ_0 потенциала. После введения в систему избытка КИ потенциалопределяющим ионом станет ион Γ^- , а противоионом – ион K^+ , т.е. мицелла такого золя имеет строение

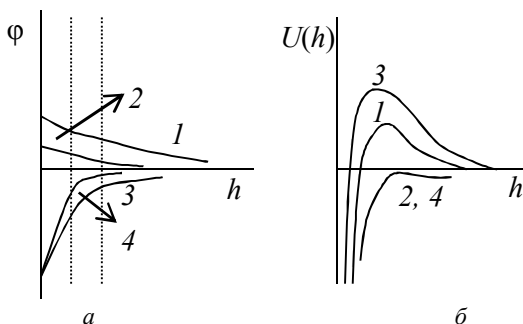
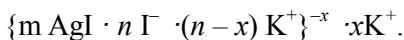


Рис. 6.5. Изменение потенциала (φ) с расстоянием (*а*) и изменение суммарной энергии взаимодействия $U(h)$ частиц от расстояния между ними (*б*) при разных концентрациях электролита (нумерация кривых возрастает с увеличением концентрации КИ, $c_1 < c_2 < c_3 < c_4$)

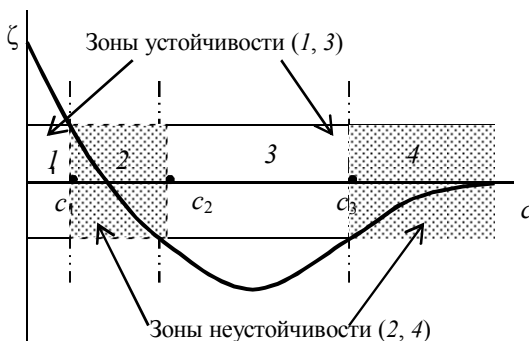


Рис. 6.6. Чередование зон устойчивости и неустойчивости при нейтрализационной коагуляции

При этом абсолютная величина φ_0 , φ_d и ζ -потенциалов начинает возрастать (см. рис. 6.5, а, кривая 3), и когда величина φ_0 - и ζ -потенциалов превысит критическое значение, энергия электростатического отталкивания вновь преобладает над молекулярным притяжением и появляется потенциальный барьер $U_{\max}$ (рис. 6.5, б, кривая 3).

Все это приводит к тому, что начинается пептизация золя и появляется вторая зона устойчивости (см. рис. 6.6, область 3). После того как достройка кристаллической решетки AgI ионами Γ^- завершена, KI ведет себя как индифферентный электролит. Увеличение его концентрации приводит к сжатию двойного электрического слоя, при этом φ_0 -потенциал не меняется, а абсолютные значения φ_d и ζ -потенциалов уменьшаются (рис. 6.5, кривые 3, 4). В результате потенциальный барьер $U_{\max}$ вновь уменьшается (рис. 6.5, кривая 4) и начинается коагуляция. Этому отвечает второй порог коагуляции (рис. 6.6, точка c_3).

6.4. Лабораторная работа № 1

«Исследование коагуляции лиофобных золей и проверка правила Шульце–Гарди»

Задание 1.

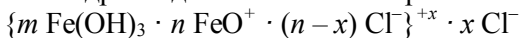
Цель работы: определение порога коагуляции золя гидроксида железа, полученного методом химической конденсации, и изучение зависимости его от заряда коагулирующего иона. Проверка правила Шульце–Гарди.

Порядок выполнения работы.

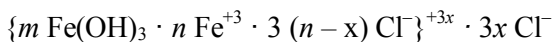
1. Получение золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

В колбе на 250 мл нагревают до кипения 85 мл дистиллированной воды и затем при постоянном перемешивании добавляют небольшими порциями 15 мл 2%-ного раствора FeCl_3 . Образовавшийся золь красно-коричневого цвета кипятят несколько минут и охлаждают до комнатной температуры.

Мицелла золя гидроксида железа имеет строение:



или



2. Определение порогов коагуляции золя Fe(OH)_3 электролитами, содержащими противоионы различной валентности.

В качестве коагулирующих электролитов используют растворы:

0,1 М KF; 0,0025 М K_2SO_4 ; 0,00125 $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$.

В 10 пробирок наливают по 5 мл золя, а воды и электролита – в объемах, указанных в табл. 6.1, так, чтобы общий объем раствора оставался постоянным.

Т а б л и ц а 6.1

Определение порога коагуляции гидрозоля Fe(OH)_3

Объем, мл	№ пробирки									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Золь	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Вода	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5
Электролит	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5

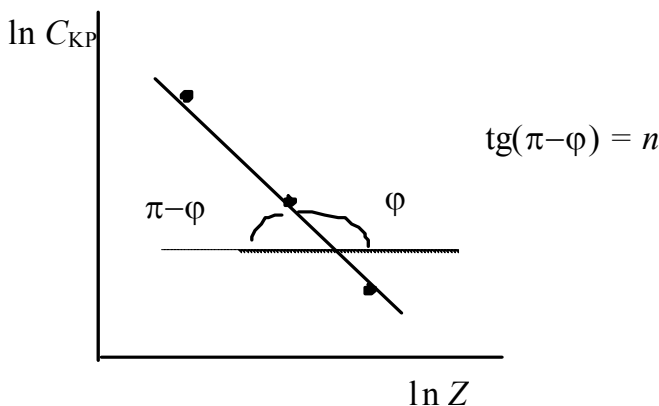


Рис. 6.7. Проверка правила Шульце-Гарди

Через 30 мин отметить, в каких пробирках произошла явная коагуляция (помутнение). При помутнении поставить в табл. 6.1 знак

«+». Отметить минимальную концентрацию, необходимую для коагуляции, и рассчитать порог коагуляции по формуле

$$c_{кр} = \frac{V_1 \cdot C_1}{V}, \text{ моль/л,} \quad (6.16)$$

где V_1 – наименьший объем электролита, достаточный для коагуляции (мл); c_1 – концентрация электролита (моль/л); V – объем смеси, мл ($V = 10$ мл).

Для того чтобы проверить правило Шульце–Гарди (6.1), необходимо построить график в координатах $\ln c_{кр} = f(\ln Z)$ (см. рис. 6.7).

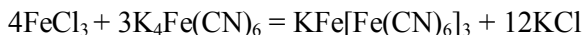
Задание 2.

Цель работы: определение порога коагуляции золя берлинской лазури и изучение зависимости его от заряда коагулирующего иона. Проверка правила Шульце–Гарди.

Порядок работы:

1. Получить золь берлинской лазури $\text{Fe}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

К 50 мл 0,01 М раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ приливают 2 мл 2%-ного раствора FeCl_3 . При этом образуется темно-синий золь берлинской лазури. В основе получения золя лежит химическая реакция



2. Определить пороги коагуляции золя берлинской лазури электролитами, содержащими противоионы различного заряда.

В качестве коагулирующих электролитов использовать растворы: 2 М KCl , 0,02 MgCl_2 , 0,002 AlCl_3 .

В 10 пробирок наливают по 5 мл золя, а воды и электролита – в объемах, указанных в табл. 6.2.

Через 30 мин отметить, в каких пробирках произошла явная коагуляция (помутнение). При помутнении поставить в таблице знак «+». Отметить минимальную концентрацию, необходимую для коагуляции, и рассчитать порог коагуляции по формуле (6.16):

$$c_{кр} = \frac{V_1 C_1}{V} \text{ (моль/л),}$$

где c_1 – концентрация электролита (моль/л); V_1 – наименьший объем электролита, достаточный для коагуляции (мл); V – объем смеси (мл; $V = 10$ мл).

Т а б л и ц а 6.2

Определение порогов коагуляции золя берлинской лазури

Объем, мл	№ пробирки									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Золь	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Вода	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5
Электролит	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5

Для проверки правила Шульце–Гарди построить график в координатах $\ln c_{кр} = f(\ln Z)$ (см. рис. 6.7).

6.5. Вопросы для самоконтроля

1. Что лежит в основе разделения дисперсных систем на лиофильные и лиофобные? Какие системы относятся к лиофобным, а какие – к лиофильным? Приведите примеры лиофобных и лиофильных систем.

2. Что понимают под агрегативной и кинетической устойчивостью дисперсных систем? Чем обусловлена агрегативная устойчивость лиофобных дисперсных систем? Какие процессы самопроизвольно происходят в этих системах?

3. Какими способами можно вызвать коагуляцию лиофобной системы?

4. Перечислите основные особенности электролитной коагуляции.

5. Как влияет заряд коагулирующего иона на порог коагуляции?

6. Напишите строение мицеллы золя гидроксида железа, если в растворе присутствуют ионы Fe^{+3} , Cl^- ? Какие ионы выступают в роли потенциалоопределяющих и почему?

7. Напишите строение мицеллы золя берлинской лазури, имеющей положительный и отрицательный заряд частиц.

8. Что такое расклинивающее давление и какие составляющие расклинивающего давления рассматривает теория ДЛФО?

9. Какова природа молекулярной составляющей расклинивающего давления? В чем причина дальнего действия молекулярных сил притяжения между коллоидными частицами?

10. Какова природа ионно-электростатической составляющей расклинивающего давления? При каком расположении частиц возникает электростатическое отталкивание частиц лиофобного золя? Каким образом можно изменить энергию отталкивания?

11. Приведите примеры зависимостей суммарной энергии взаимодействия между частицами от расстояния между ними для дисперсных систем с различной степенью устойчивости.

12. Каково различие между нейтрализационной и концентрационной коагуляцией лиофобных золей электролитами?

13. Для каких дисперсных систем и при добавлении каких электролитов преимущественно наблюдается нейтрализационная коагуляция?

14. Поясните особенности концентрационной коагуляции на примере золя гидроксида железа. Как изменяются ϕ_0 - и ζ -потенциалы при добавлении индифферентного электролита при концентрационном типе коагуляции? Какова взаимосвязь между порогом коагуляции и зарядом коагулирующего иона для данного типа коагуляции?

15. Поясните особенности нейтрализационного типа коагуляции на примере золя иодида серебра. Как изменяются ϕ_0 - и ξ -потенциалы при добавлении неиндифферентного электролита при нейтрализационной коагуляции? Какова взаимосвязь между порогом коагуляции и зарядом коагулирующего иона для данного типа коагуляции?

6.6. Лабораторная работа № 2

«Фотоколориметрическое исследование коагуляции и стабилизации золя гидроксида железа»

Цель работы: синтез золя гидроксида железа конденсационным методом; определение порога коагуляции золя; определение защитного числа стабилизатора (высокомолекулярного соединения, например, желатины).

Порядок выполнения работы:

1. Получить золь гидроксида железа (см. пп. 6.4.1) и определить порог его коагуляции сильным электролитом (по рекомендации преподавателя).

Соотношение объемов золя, воды и электролита и порядок их сливания указаны в табл. 6.3.

Т а б л и ц а 6.3

Определение порога коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Объем, мл	№ пробирки									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Золь	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Вода	10	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0
Электролит	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0

Порог коагуляции определяют по увеличению оптической плотности смеси золя, воды и электролита, так как происходит укрупнение частиц после добавления достаточной для коагуляции концентрации электролита $C_{\text{кр}}$ – порога коагуляции. Оптическую плотность определяют сразу после приливания электролита и перемешивания раствора. Полученные данные заносят в таблицу 6.4.

Т а б л и ц а 6.4

Определение оптической плотности золя

№ пробирки	Объем электролита, мл	Оптическая плотность золя D
1		
2		
3		
и т.д.		

Затем строят графическую зависимость оптической плотности от объема прилитой соли, по которой определяют критический объем электролита $V_{кр}$ – наименьший объем электролита, который вызывает коагуляцию и при котором достигается максимальная оптическая плотность.

Рассчитывают порог коагуляции по формуле (6.16):

$$c_{кр} = \frac{c_i V_{кр}}{V},$$

где c_i – концентрация электролита; $V_{кр}$ – критический объем электролита; V – общий объем смеси (20 мл).

2. Определить защитное число желатины относительно золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Для предотвращения агрегации частиц гидрозолей и гидросуспензий от коагулирующего действия электролитов применяют высокомолекулярные соединения и коллоидные ПАВ, растворимые в воде (белки, мыла, крахмал, декстрин, желатина). Их стабилизирующее действие основано на образовании на поверхности частиц дисперсной фазы адсорбционных гелеобразных пленок и связано как с уменьшением межфазного натяжения, так и со структурно-механическими свойствами поверхностных слоев. Адсорбирующиеся макромолекулы, содержащие полярные группы, хорошо гидратируются и образуют вокруг частиц мощные гидратные оболочки, которые препятствуют слипанию частиц (*адсорбционно-сольватный фактор*). Кроме того, адсорбционно-гидратные слои являются механически прочными и упругими (*структурно-механический фактор*).

Защитная способность полимеров или ПАВ относительно выбранного золя характеризуется защитным числом S – количеством вещества, требуемого для стабилизации единицы объема золя. Защитное число S (г/л золя), как и порог коагуляции $c_{кр}$, определяют методом турбидиметрии и вычисляют по уравнению

$$S = \frac{c_{ст} V_{защ}}{V}, \quad (6.17)$$

где $c_{\text{ст}}$ – концентрация раствора стабилизатора, г/л; $V_{\text{защ}}$ – объем раствора стабилизатора, необходимый для предотвращения коагуляции золя, мл; V – общий объем смеси, равный 20 мл.

Для определения защитного числа полимера – желатины относительно золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ готовят 10 проб, наливая в пробирки золь и растворы в объеме и последовательности, представленной в табл. 6.5.

Т а б л и ц а 6.5

Составы исходных коллоидных растворов

Объем, мл	№ пробирки									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Золь	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Вода	До 20 мл, учитывая объем золя, раствора желатины и электролита									
Раствор желатины $V_{\text{ст}}$	5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0
Электролит	В объеме, соответствующем $V_{\text{кр}}$									

Электролит-коагулятор добавляют через 5–10 мин после введения желатины (для адсорбции желатины на частицах золя). Определяют оптическую плотность золя, данные записывают в табл. 6.6.

Т а б л и ц а 6.6

Результаты исследования коагуляции золя гидроксида железа оптическим методом

№ пробирки	Объем раствора желатины $V_{\text{ст}}$, мл	Оптическая плотность золя D
1		
2		
3		
И т.д.		

Затем строят зависимость оптической плотности от объема желатины $V_{\text{ст}}$ (см. рис. 6.9, б). Находят объем раствора желатины, необходимый для предотвращения коагуляции золя, – наименьший объем желатины, при добавлении которого еще не происходит резкого увеличения оптической плотности золя, $V_{\text{защ}}$.

Защитное число S рассчитывают по формуле (6.18).

Оптическую плотность растворов определяют при помощи фотоэлектроколориметра.

Оптическая схема фотоэлектроколориметра типа ФЭК-56М приведена на рис. 6.8.

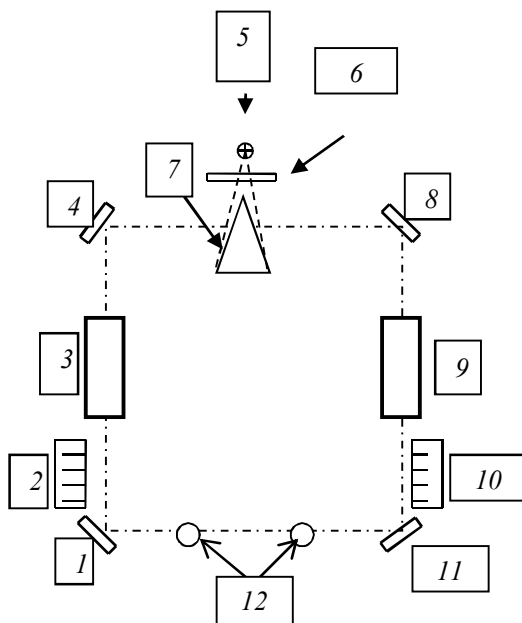


Рис. 6.8. Оптическая схема прибора ФЭК-56М:

1, 4, 8, 11 – отклоняющие зеркала; 2, 10 – раздвижные диафрагмы;
3, 9 – кюветы; 5 – источник света; 6 – светофильтр;
7 – призма; 12 – фотоэлементы

Световой луч от источника света 5, пройдя через светофильтр 6, попадает на призму 7, которая делит световой луч на два потока. Отразившись от зеркал 4 и 8, параллельные световые лучи проходят через кюветы 3 и 9, попадают на зеркала 1 и 11 и затем поступают на фотоэлементы 12. В одну кювету заливается дисперсионная среда, в другую – золь.

Порядок работы на приборе ФЭК-56М следующий. Включают прибор и «прогревают» его в течение 20–30 мин. Поворотом рукоят-

ки влево пропускают луч света через кювету с дисперсионной средой и вращением барабанов (справа) устанавливают положение стрелки на «0» по шкале прибора. Рукоятку переводят вправо, тем самым направляют луч света через кювету с золей. Положение стрелки на нижней шкале прибора даст величину оптической плотности золя.

Зависимости оптической плотности при коагуляции золя и его стабилизации имеют вид, представленный на рис. 6.9.

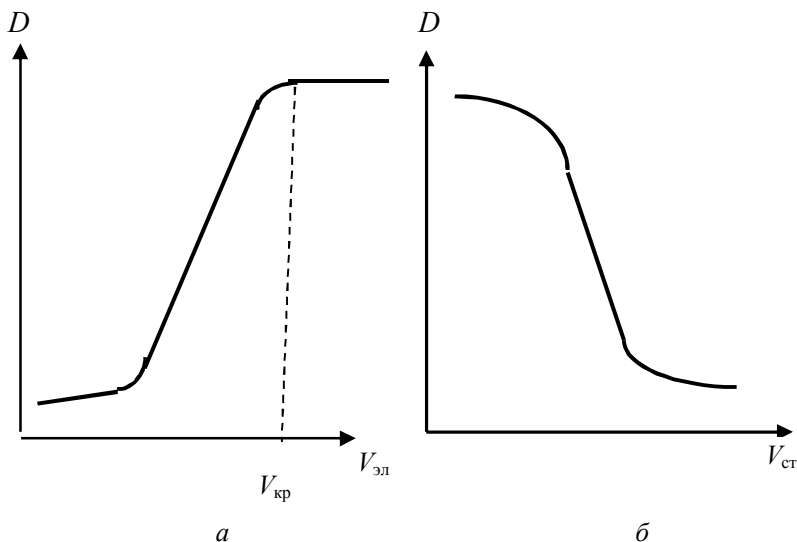


Рис 6.9. Зависимость оптической плотности при коагуляции золя и его стабилизации. *а* – зависимость оптической плотности золя (D) от объема электролита ($V_{эл}$); *б* – зависимость оптической плотности золя (D) от объема раствора-стабилизатора ($V_{ст}$)

6.7. Вопросы для самоконтроля

1. Какие оптические явления наблюдаются при падении луча света на дисперсную систему? Какие методы исследования дисперсных систем основаны на этих явлениях?

2. Какие оптические методы используются для определения размеров частиц дисперсных систем? Укажите границы применимости этих методов.

3. Чем обусловлено светорассеяние в дисперсных системах? Какими параметрами количественно характеризуется рассеяние света в системе?

4. Для каких дисперсных систем применимо уравнение Рэлея? Как влияют размеры частиц на вид этого уравнения?

5. В чем заключаются особенности метода ультрамикроскопии? Для каких дисперсных систем применим этот метод? Какие характеристики дисперсных систем могут быть определены этим методом?

6. Чем различаются методы нефелометрии и турбидиметрии? Какие характеристики дисперсных систем могут быть определены этими методами?

6.8. Лабораторная работа № 3 «Исследование зон устойчивости и коагуляции гидрозолей»

Цель работы: исследование влияния индифферентного электролита, способного вызвать перезарядку коллоидных частиц, на устойчивость гидрозоля.

Индифферентные электролиты с ионами, имеющими высокий адсорбционный потенциал или большой заряд, способны не только сжимать двойной электрический слой, уменьшать ξ -потенциал и тем самым вызывать коагуляцию, но и изменять его знак на противоположный. Например, для отрицательно заряженных частиц золя такими ионами являются многовалентные катионы (Al^{+3} , Fe^{+3} , Th^{+4} и др.). Для золь с положительно заряженными частицами перезарядку ДЭС могут вызывать объемные, легко поляризуемые анионы (CNS^- , NO_3^- , I^- , SO_4^{-2} , PO_4^{-3} и др.).

На рис. 6.10 представлена зависимость ξ -потенциала для отрицательно заряженного золя от концентрации индифферентного электролита, содержащего многовалентный катион.

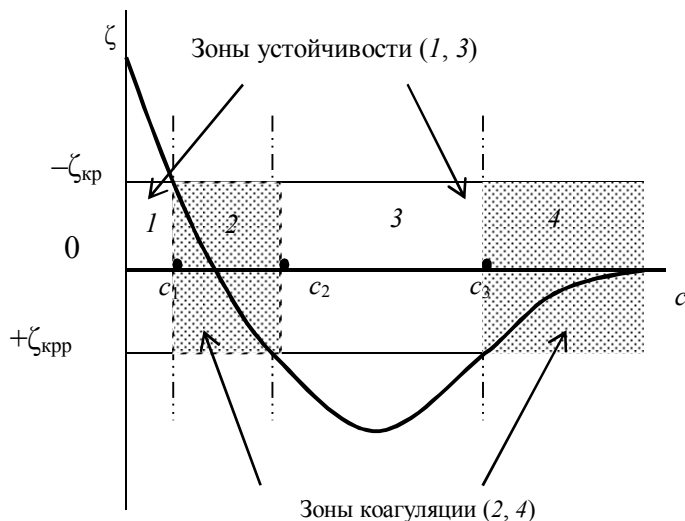


Рис. 6.10. Зависимость ξ -потенциала от концентрации электролита, вызывающего перезарядку частиц золя

Как видно из рис. 6.10, при добавлении электролита с многовалентным катионом к отрицательно заряженному золю наблюдается чередование зон устойчивости и коагуляции:

- зона 1 – золь устойчив (первая зона устойчивости), коагуляция отсутствует ($\xi < 0$, $|\xi| > |\xi_{кр}|$);
- зона 2 – первая зона коагуляции, которая наблюдается при $|\xi| < |\xi_{кр}|$;
- зона 3 – вторая зона устойчивости ($\xi > 0$ и $\xi > \xi_{кр}$);
- зона 4 – вторая зона коагуляции, связанная с уменьшением толщины диффузного слоя ($\xi > 0$ и $\xi < \xi_{кр}$).

$\xi_{кр}$ – критическая величина электрокинетического потенциала, ниже которой золь становится неустойчивым; экспериментально установлено, что $\xi_{кр}$ составляет примерно 30 мВ.

Для определения зон устойчивости и коагуляции чаще всего используют оптические методы, так как скоагулированный золь обладает большей оптической плотностью (мутностью) по сравне-

нию с устойчивым золем (рис. 6.11). Обозначения зон устойчивости и коагуляции на рис. 6.10 и 6.11 совпадают.

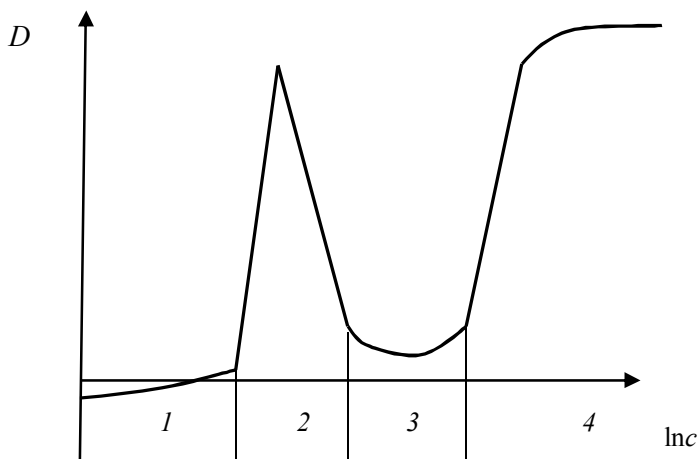


Рис. 6.11. Зависимость оптической плотности золя от логарифма концентрации электролита, вызывающего перезарядку частиц

Порядок выполнения работы. В пробирки вносят указанные в табл. 6.7 количества нитрата алюминия ($2.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л или $2.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и воды. Затем в каждую пробирку приливают по 10 мл AgNO_3 ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и KI ($4 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Содержимое каждой пробирки тщательно перемешивают, и через 1–2 мин производят измерение оптической плотности растворов относительно раствора № 1 на спектрофотометре ФЭК-56 М (описание прибора и правила работы на нем указаны в лабораторной работе № 2 «Фотоколлометрическое исследование коагуляции и стабилизации золя гидроксида железа» главы 6). Полученные значения вносят в таблицу.

Таблица 6.7

Исходные данные и результаты измерений

№ пробирки	Al(NO ₃) ₃		V H ₂ O, мл	Конц. Al(NO ₃) ₃ в золе, моль/л	Inc	Оптич. плотность D
	V , мл	c_0 , моль/л				
1	0,0	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,0			
2	0,1	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,9			
3	0,2	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,8			
4	0,3	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,7			
5	0,5	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,5			
6	0,8	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,2			
7	1,0	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,0			
8	0,2	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,8			
9	0,3	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,7			
10	0,5	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,5			
11	0,8	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,2			
12	1,0	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,0			

Обработка полученных результатов:

1. Рассчитать концентрацию Al(NO₃)₃ в золе по формуле

$$c_{\text{Al(NO}_3)_3} = (c_0 \cdot V) / V_{\text{общ}}$$

где c_0 и V – исходная концентрация и объем Al(NO₃)₃; $V_{\text{общ}}$ – общий объем системы (21 мл). Занести в таблицу.

2. Построить зависимость оптической плотности от логарифма концентрации электролита.

3. Оценить концентрационные интервалы электролита, соответствующие зонам устойчивости и коагуляции золя.

4. Записать строение мицеллы золя AgI в первой и второй зонах устойчивости.

6.9. Вопросы для самоконтроля

1. Что понимают под агрегативной и седиментационной устойчивостью?

2. Какое явление называют коагуляцией? Назовите причины коагуляции.

3. Что называется порогом коагуляции? Что понимают под коагулирующей способностью электролита?

4. Сформулируйте правило Шульце–Гарди.

5. Как влияют добавленные электролиты на строение двойного электрического слоя? Что лежит в основе деления электролитов на индифферентные и неиндифферентные?

6. В чем суть «явления неправильных рядов»?

7. Что подразумевается под перезарядкой коллоидных частиц? Какие электролиты способны вызвать перезарядку частиц?

8. Какие характеристики ДЭС изменяются при перезарядке золя индифферентным электролитом (перезарядка по Штерну) и неиндифферентным электролитом?

Глава 7. ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, образующиеся самопроизвольным диспергированием, являются лиофильными системами, они находятся в состоянии равновесия, обратимы и термодинамически устойчивы. Принято считать, что к вполне термодинамически устойчивым (лиофильным) системам относятся растворы *мицеллообразующих ПАВ, микроэмульсии и критические эмульсии*.

7.1. Растворы мицеллообразующих ПАВ

Поверхностно-активные вещества не только снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, но и способны к самоорганизации, образуя в растворах наноразмерные ассоциаты, состоящие из десятков, сотен и даже тысяч мономерных молекул и ионов ПАВ. Эти ассоциаты были названы *мицеллами* (Дж. МакБен, 1913 г., от лат. *mīsa* – крошка).

Способностью к самоорганизации обладают не все ПАВ, а только те, которые имеют оптимальное соотношение гидрофобной (углеводородный радикал) и гидрофильной (полярная группа) частей, определяемое гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ).

Не существует в настоящее время термодинамически точного расчета, позволяющего найти величину ГЛБ (φ), исходя из строения и свойств молекулы ПАВ. В соответствии с полуэмпирическим подходом

$$\varphi = 7 + 0,36 \ln(c_w/c_0),$$

где c_w и c_0 – растворимости ПАВ соответственно в воде и неполярном растворителе.

Численные значения φ для всех известных ПАВ составляют шкалу от 1 до 40, за единицу принимается ГЛБ олеиновой кислоты

$C_{17}H_{35}COOH$, олеат натрия имеет $\varphi = 18$, а додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$ $\varphi = 40$.

Значения ГЛБ позволяют прогнозировать свойства ПАВ: так, число 7 является граничным между липофильными и гидрофильными ПАВ, способность к мицеллообразованию проявляется при $\varphi \geq 12-13$, это возможно, когда молекула ПАВ содержит 8–18 атомов углерода в радикале.

Возникновение в дисперсионной среде ассоциатов (мицелл) можно обнаружить по резкому изменению экспериментально измеряемых физико-химических свойств дисперсной системы при увеличении концентрации ПАВ. При достижении некоторой концентрации $c_{кр}$ наблюдается резкий рост светорассеяния; плавное уменьшение поверхностного натяжения при увеличении концентрации ПАВ (в соответствии с правилом Шишковского) при достижении $c_{кр}$ сменяется постоянством σ ; появляется резкий излом на кривых зависимости удельной и молярной электрической проводимости. Концентрацию $c_{кр}$, выше которой начинается мицеллообразование, называют *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ) (рис. 7.1).

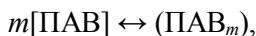
Можно считать, что ККМ – это диапазон концентраций, в котором зависимость многих свойств растворов ПАВ претерпевает существенные изменения.

ККМ – это минимальная концентрация растворенного ПАВ, при которой можно экспериментально обнаружить коллоидно-дисперсную фазу.

Значение ККМ зависит от многих факторов, прежде всего, от природы ПАВ. Для большинства ПАВ значения ККМ находятся в интервале $10^{-4}-10^{-1}$ моль/л, причем с увеличением длины углеводородного радикала в гомологическом ряду ПАВ значения ККМ резко убывают. Наличие боковых цепей, двойных связей или ароматических групп также приводит к изменению ККМ.

Температура оказывает существенное влияние на величину ККМ. Это связано с увеличением растворимости при повышении температуры, что приводит к образованию мицелл. Температуру, соответствующую началу образования мицелл, называют *точкой Крафта*.

В растворах мицеллярных ПАВ существует равновесие дисперсной фазы (мицелл) с молекулярным раствором. В простейшем случае (квазихимический подход) процесс образования мицелл можно описать подобно химической реакции:



где m – число агрегации (число молекул ПАВ в мицелле).

По закону действующих масс

$$K_{\text{миц}} = \frac{C_{\text{миц}}}{C_{\text{м}}^m} = \frac{C_{\text{миц}}}{\text{ККМ}^m}, \quad (7.1)$$

$K_{\text{миц}}$ – константа равновесия процесса мицеллообразования;
 $C_{\text{миц}}$ – число моль мицелл, обнаруженных экспериментально; $C_{\text{м}}$ – число моль неассоциированного ПАВ в растворе, равное ККМ.

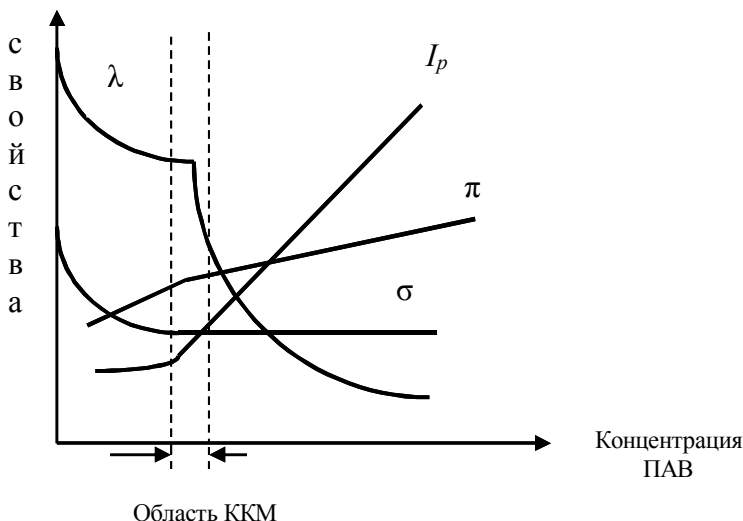


Рис. 7.1. Концентрационная зависимость свойств водного раствора ПАВ:
 λ – молярная электропроводность; I_p – интенсивность рассеянного света;
 π – осмотическое давление; σ – поверхностное натяжение

В соответствии с законами термодинамики изменение энергии Гиббса при мицеллообразовании в расчете на 1 моль ПАВ

$$\Delta G = -\frac{RT}{m} \ln K_{\text{миц}} = -\frac{RT}{m} (\ln C_{\text{миц}} - \ln \text{ККМ}) = -RT \left(\frac{\ln C_{\text{миц}}}{m} - \ln \text{ККМ} \right).$$

Так как в большинстве случаев $\frac{\ln C_{\text{миц}}}{m} \ll \ln \text{ККМ}$, то

$$\Delta G_{\text{миц}} \approx RT \ln \text{ККМ}. \quad (7.2)$$

С другой стороны, $\Delta G_{\text{миц}} = \Delta H_{\text{миц}} - T \Delta S_{\text{миц}}$, отсюда

$$\Delta H_{\text{миц}} = \frac{d\left(\frac{\Delta G_{\text{миц}}}{T}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -RT^2 \frac{d \ln \text{ККМ}}{dT}. \quad (7.3)$$

Таким образом, экспериментальное определение ККМ позволяет рассчитать изменение энергии Гиббса, а изучение температурной зависимости ККМ – определить тепловой эффект и изменение энтропии мицеллообразования.

Структура мицелл определяется правилом уравнивания полярностей. В *прямых мицеллах* неполярные углеводородные радикалы располагаются во внутренней части, образуя ядро мицеллы. Наружная часть мицеллы образована полярными группами и обращена в сторону полярной дисперсионной среды (водный раствор). В *обратных мицеллах* расположение ПАВ диаметрально противоположно по сравнению с прямыми мицеллами. Ядро состоит из полярных групп, а в сторону неполярной дисперсионной среды обращены углеводородные цепи.

Установлено существование разных форм мицелл в зависимости от концентрации ПАВ (полиморфизм мицелл).

Процесс образования мицелл можно представить схематически следующим образом (рис. 7.2): $a - C < \text{ККМ}$: истинный раствор ПАВ; $b - C = \text{ККМ}$: сферические мицеллы; $в - C > \text{ККМ}$: цилиндрические (палочкообразные) мицеллы; $г - C \gg \text{ККМ}$: пластинчатые мицеллы.

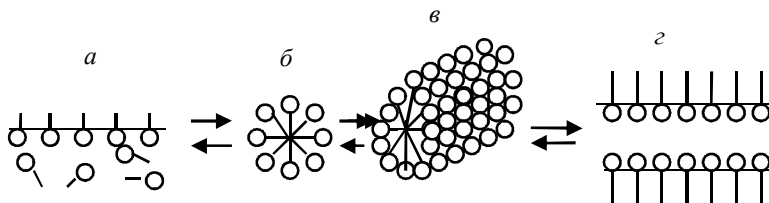


Рис. 7.2. Полиморфизм мицелл ПАВ

Мицеллообразующие ПАВ обладают способностью к *солюбилизации*. Солюбилизация заключается в аккумуляровании мицеллами внутри себя значительного количества веществ, которые не растворяются в жидкой дисперсионной среде. Солюбилизацию называют коллоидным растворением. Прямые мицеллы солюбилизируют неполярные вещества, а обратные – полярные. Поглощенное мицеллами вещество называется *солюбилизатом*, а мицеллярная фаза – *солюбилизатором*.

Количественной характеристикой солюбилизации служит *солюбилизационная емкость*, которая равна числу молей солюбилизата, приходящихся на один моль ПАВ, образующих данную мицеллу. Солюбилизационная емкость может быть достаточно большой. Так, растворимость углеводов в воде незначительна, например, для октана она составляет 0,0015%, а в 10%-ном растворе олеата натрия растворимость увеличивается до 2% (более чем на три порядка).

Солюбилизирующая способность мицелл и расположение солюбилизата в мицелле зависят от формы мицелл и природы солюбилизата. Предельные углеводороды концентрируются в ядре прямых мицелл, образуя наноклапю. Вода солюбилизируется в обратных мицеллах, аккумулируется их ядром. Солюбилизация неполярных веществ в прямой мицелле вызывает ее удлинение с переходом, например, от эллипсоидной формы к цилиндрической. Малополярные вещества (спирты с короткой углеводородной цепью) при солюбилизации располагаются вблизи оболочки, при удлинении углеводородного радикала солюбилизат перемещается в ядро мицеллы (рис. 7.3).

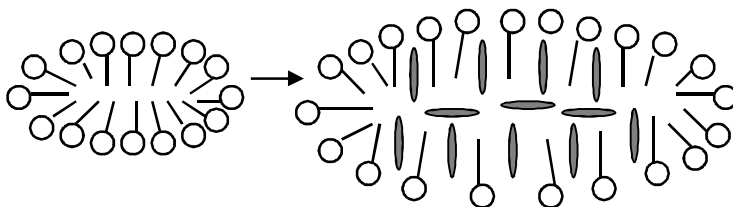


Рис. 7.3. Деформация прямой мицеллы при солюбилизации неполярной жидкости

7.2. Микроэмульсии

Микроэмульсии (мицеллярные эмульсии) – это термодинамически стабильные изотропные, оптически прозрачные дисперсии двух несмешивающихся жидкостей. Получаются они из обычных эмульсий типа М/В или В/М, стабилизированных ПАВ (например, мылами), при добавлении спиртов со средней длиной цепи (типа C_5 – C_8). При определенной концентрации спирта происходит самопроизвольный переход от мутной макроэмульсии к прозрачной мицеллярной эмульсии. Например, эмульсия бензола в воде, стабилизированная олеатом натрия, при добавлении гексанола становится прозрачной и однородной, а при изменении соотношения вода – углерод расслаивается на две фазы. Поверхностно-активные вещества, используемые для образования микроэмульсий, должны обладать большими и сбалансированными по величине энергиями взаимодействия липофильных групп молекул с углеводородом масляной фазы и гидрофильных групп с водой. При смешивании таких жидкостей капли одной из них, стабилизированные межфазной пленкой ПАВ или со-ПАВ, в качестве которых используются низкомолекулярные спирты, распределяются в другой.

Микроэмульсии могут быть получены не только в процессе солюбилизации, но и путем самопроизвольного диспергирования двух несмешивающихся жидкостей в результате сильного снижения межфазного натяжения.

В зависимости от того, какая фаза является дисперсной, а какая непрерывной, микроэмульсии могут быть прямыми, состоящими из нанокapель масла в воде (м/в), обратными – нанокapли воды в масле (в/м). В то время, когда содержания воды и масла сопоставимы, возможно образование биконтинуальных систем. При этом образуются две взаимопроникающие области: полярная и неполярная. Во всех случаях межфазные границы в микроэмульсиях стабилизированы монослоями ПАВ и со-ПАВ.

Термодинамическая устойчивость эмульсий обеспечивается ультранизким межфазным натяжением – 10^{-5} мДж·м⁻² для ионных ПАВ и 10^{-4} мДж·м⁻² для неионогенных ПАВ. Это обеспечивает узкое распределение капель дисперсной фазы по размерам 5–100 нм, и удельную межфазную поверхность в интервале 300–30 м²/г.

Как правило, микроэмульсии являются многокомпонентными системами, состоящими из различных структур (бислойных, цилиндрических, сферических мицелл). В процессе мицеллообразования помимо жидких изотропных мицеллярных форм образуются оптически анизотропные мицеллярные фазы, например, слоистые смектические и гексагональные фазы, состоящие из палочкообразных агрегатов бесконечной длины, т.е. микроэмульсии обладают внутренней микроструктурой, которая в настоящее время интенсивно исследуется различными методами.

Увеличение концентрации ПАВ, температуры, количественного соотношения масло : вода и других факторов могут приводить к фазовым переходам между отдельными типами эмульсий. Выделяют 4 типа микроэмульсий, каждый из которых может находиться в равновесии с масляной или (и) водной фазами. Важным моментом является изучение зависимости поверхностного натяжения от кривизны межфазного слоя в условиях ультранизкого межфазного натяжения. Различные деформации изгиба межфазного слоя приводят к возможности образования различных структур: биконтинуальных, кубических, губчатых, к образованию капельных микроэмульсий или жидкокристаллических ламеральных фаз.

При изменении состава или условий микроэмульсии могут расслаиваться, образуя две или даже три равновесные микрофазы.

Изучение свойств прямых мицелл и микроэмульсий является одним из важнейших современных направлений фундаментальных исследований в коллоидной химии, в задачи которого входит создание супрамолекулярных ансамблей с контролируемыми свойствами и структурой. Структурно-организованные среды (мицеллярные и микроэмульсионные) находят широкое применение в фармацевтической, косметической, пищевой, текстильной и нефтедобывающей промышленности, экологии. Восстановление свойств почв и грунтов, загрязненных нефтепродуктами, регенерация угольных сорбентов, очистка воды и водоносных горизонтов, удаление нефти с поверхности моря и т.д. основаны на солюбилизации олеофильных токсичных веществ, малорастворимых в воде, но растворимых в мицеллах или каплях микроэмульсий. Практически полная прозрачность мицеллярных растворов ПАВ создает возможность применения их для проведения фотохимических реакций. Применяются ультрамикрогетерогенные системы также в лазерной технике, в качестве подвижной фазы в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). В мицеллярных системах возможно изменение скорости органических реакций по сравнению с реакциями в растворах в отсутствие мицелл. Это явление получило название «мицеллярный катализ». Обусловлено оно изменением концентраций субстрата и реагентов вследствие связывания их мицеллами, а также влиянием мицелл на константы скорости и равновесия вследствие изменения «микроокружения» реагентов по сравнению с водной фазой. За счет концентрирования реагентов в мицеллярной микрофазе скорости некоторых реакций увеличиваются в тысячи раз.

7.3. Критические эмульсии

Лиофильные или критические эмульсии – это системы, образующиеся из двух ограниченно смешивающихся жидкостей при температурах, весьма близких к критической температуре (T_k) смешения, когда поверхностное натяжение на границе фаз становится малым (порядка $0,01 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²) и возможен процесс самопроизвольного диспергирования (рис. 7.4).

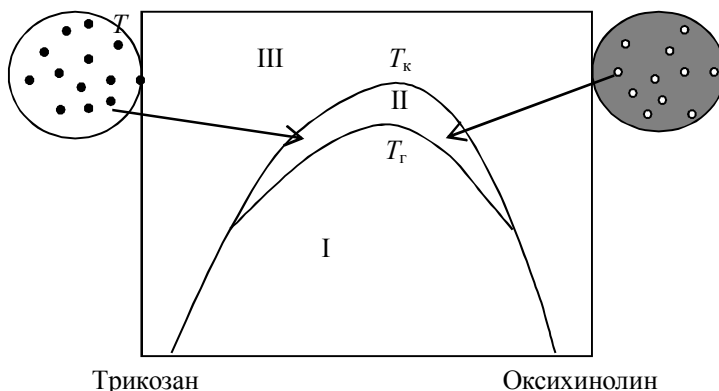


Рис. 7.4. Диаграмма состояния и схема строения эмульсий в системе трикозан – оксихинолин. Слева – прямая эмульсия, справа – обратная. В области T_g – T_k одновременное существование двух видов эмульсий

В системах с частично смешивающимися жидкостями наблюдается резкое возрастание рассеяния света вблизи критической температуры смешения жидкостей; при этом поверхностное натяжение их межфазной границы заметно уменьшается. Это приводит к спонтанному увеличению поверхности, отрыву частиц от поверхности и даже к полному дроблению одной из фаз, которая превращается в большое число частиц, диспергированных в другой фазе. Таким образом, вблизи критической температуры, когда σ почти равно нулю, действительно происходит самодиспергирование, характеризующееся определенным распределением микрокапель по размерам.

Здесь наблюдается переход от гетерогенного состояния системы (I) к молекулярному (III) через коллоидное состояние (II) (рис. 7.4).

Обычно область коллоидного состояния небольшая, часто имеет вид узкого серпа вблизи T_k . Строение системы внутри серпа остается стабильным и состоящим из двух типов эмульсий – прямой и обратной. При изменении состава системы наблюдается непрерывный переход между прямой и обратной эмульсиями. Эффективный размер микрокапелек таких эмульсий составляет несколько десятков нанометров.

Примерами лиофильных критических эмульсий являются системы анилин – вода, изоамиловый спирт – вода, трикозан – оксихиналин.

7.4. Лабораторная работа «Определение критической концентрации мицеллообразования водорастворимого коллоидного ПАВ»

Цель работы: определение ККМ мицеллообразующего ПАВ в водном растворе.

Задание 1.

Определить ККМ в водном растворе ПАВ (по выбору преподавателя: олеата натрия $C_{17}H_{35}COONa$, додецилсульфата натрия $C_{12}H_{25}SO_3Na$) тензиометрическим методом.

Задание 2.

Определить ККМ в водном растворе одного из вышеперечисленных ПАВ кондуктометрическим методом.

Критическая концентрация мицеллообразования определяется по резкому излому зависимости какого-либо свойства раствора ПАВ (поверхностное натяжение, электрическая проводимость, осмотическое давление, рассеяние света и др.) от его концентрации. Нагляднее всего излом проявляется в зависимости поверхностного натяжения и электропроводности от концентрации ПАВ.

При незначительных концентрациях ПАВ поверхностное натяжение плавно снижается, при достижении концентрации, равной ККМ и выше, поверхностное натяжение остается постоянным. В области ККМ формируется насыщенный мономолекулярный адсорбционный слой. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ образуются мицеллы и поверхностное натяжение практически не изменяется.

Изотерма поверхностного натяжения водного раствора мицеллообразующего ПАВ представлена на рис. 7.5.

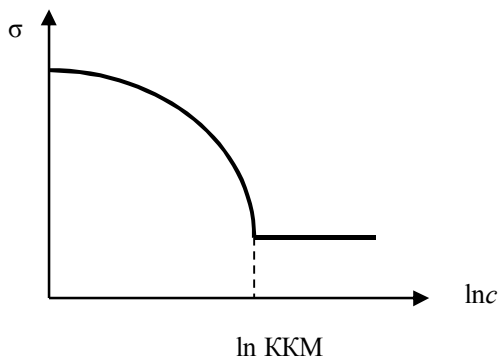


Рис. 7.5. Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации водного раствора мицеллообразующего ПАВ

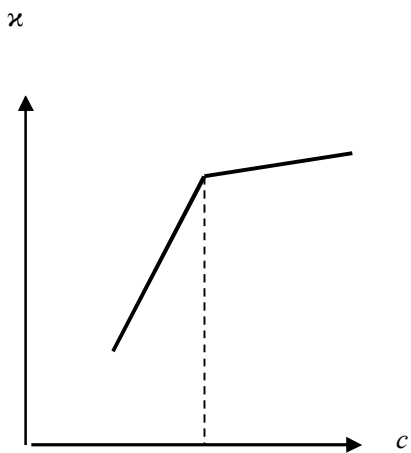


Рис. 7.6. Зависимость удельной электропроводности от концентрации водных растворов коллоидных ПАВ

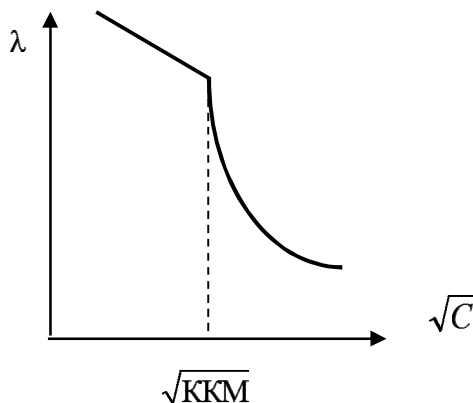


Рис. 7.7. Зависимость молярной электропроводности от концентрации водных растворов коллоидных ПАВ

Для ионогенных мицеллообразующих ПАВ характерен излом на концентрационных зависимостях удельной и молярной электрической проводимости. В области концентраций ПАВ, меньших ККМ, зависимость электрической проводимости от концентрации аналогична зависимости для раствора среднего по силе электролита. При достижении ККМ образуются сферические мицеллы, подвижность которых значительно ниже подвижности ионов, поэтому с образованием мицелл рост удельной электропроводности значительно ослабляется (см. рис. 7.6), а молярная электропроводность уменьшается более резко (рис. 7.7).

Порядок выполнения работы. В исследовании используется тщательно вымытая сначала хромовой смесью, затем водопроводной и дистиллированной водой и высушенная посуда (стаканчики или пробирки емкостью не менее 20 мл).

Затем готовится серия растворов ПАВ каждый объемом 20 мл по табл. 7.1.

При исследовании олеата натрия достаточно приготовить 10 разбавлений, так как ККМ $C_{17}H_{35}COONa$ меньше, чем у $C_{12}H_{25}SO_3Na$.

В сосуд сначала следует налить раствор ПАВ, затем по стенке прилить воду, *раствор не взбалтывать*, в противном случае возможно образование пены.

Т а б л и ц а 7.1

Приготовление растворов ПАВ для определения ККМ

№ раствора	Объем раствора ПАВ, мл	Объем H ₂ O, мл	№ раствора	Объем раствора ПАВ, мл	Объем H ₂ O, мл
1	0,0	20,0	8	6,0	14,0
2	0,5	19,5	9	8,0	12,0
3	1,0	19,0	10	10,0	10,0
4	2,0	19,0	11	11,0	9,0
5	3,0	17,0	12	12,0	7,0
6	4,0	16,0	13	13,0	7,0
7	5,0	15,0	14	14,0	6,0

По заданию 1: начиная с воды и далее по мере увеличения концентрации ПАВ измерить поверхностное натяжение на тензиометре К₆ (описание прибора и правила работы на нем даны в пп. 4.6.2). Вода является эталонной жидкостью, значения поверхностного натяжения воды даны в прил. 11.

По заданию 2: измерить удельную и молярную электрическую проводимость воды и растворов ПАВ, используя методику, описанную в [11].

Полученные экспериментальные данные занести в табл. 7.2.

Т а б л и ц а 7.2

Экспериментальные данные для определения ККМ

№ раствора	c раствора, М	$\ln C$	Показание тензиометра f	Поверхн. натяжение σ , мДж/м ²	R , Ом	χ , См/см	λ , См·см ² /моль

По полученным данным построить зависимости $\sigma - \ln c$; $\chi - c$; $\lambda - \sqrt{c}$. По точкам излома рассчитать критическую концентрацию

мицеллообразования исследуемого ПАВ. По формуле (7.2) рассчитать энергию мицеллообразования ΔG_m .

7.5. Вопросы для самоконтроля

1. Какие признаки лежат в основе деления дисперсных систем на лиофильные и лиофобные?

2. Какие виды энергии сопоставляются в уравнении (критерии) Ребиндера–Щукина? Какой параметр используется в качестве критерия лиофильности дисперсной системы? Приведите примеры лиофильных систем.

3. Какие вещества называются поверхностно-активными? Как они классифицируются?

4. Чем отличаются коллоидные ПАВ от истинно растворимых? Что называется критической концентрацией мицеллообразования?

5. На чем основаны методы определения ККМ?

6. Почему при концентрациях, превышающих ККМ, поверхностное натяжение растворов ПАВ практически не изменяется?

7. С чем связан излом на зависимостях удельной и молярной электрической проводимости от концентрации ПАВ?

8. Как влияет длина углеводородного радикала на величину ККМ?

9. Чем отличается прямая мицелла от обратной? В какой дисперсионной среде образуется каждая из них?

10. Какое явление называется солубилизацией? Каково практическое значение этого явления?

11. Что такое микроэмульсии, как их можно получить? Чем обусловлена термодинамическая устойчивость эмульсий?

12. Образование различных структур в микроэмульсиях.

13. «Мицеллярный катализ» и другие применения микроэмульсий.

14. В каких системах и при каких условиях образуются критические эмульсии?

Глава 8. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. АЭРОЗОЛИ, ПЕНЫ, СУСПЕНЗИИ, ЭМУЛЬСИИ. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, УСТОЙЧИВОСТИ И РАЗРУШЕНИЯ

Различия в агрегатных состояниях дисперсной фазы и дисперсионной среды приводят к образованию обширного класса дисперсных систем с низкой по сравнению с коллоидными системами, дисперсностью – это аэрозоли, пены, эмульсии, суспензии, порошки, пасты, сплавы и др. Для их получения так же, как и для коллоидных систем, используются методы диспергирования и конденсации.

8.1. Аэрозоли

Аэрозоли – это дисперсные системы с газовой дисперсионной средой и твердой или жидкой дисперсной фазой. Если дисперсная фаза состоит из капелек жидкости, такие системы называются туманами; в случае твердой дисперсной фазы в зависимости от степени дисперсности – это дымы, пыли, порошки. Частицы дисперсной фазы аэрозолей имеют размеры 10^{-5} – 10^{-7} м; более крупные частицы быстро оседают, а мелкие коагулируют.

Низкая вязкость дисперсионной среды (обычно воздуха) и малая электрическая проводимость, соизмеримость размеров частиц с длиной свободного пробега молекул газа, низкий, случайный заряд на поверхности обуславливают лиофобность аэрозолей и отсутствие эффективной стабилизации. В отличие от лиофобных зольей заряд на частице аэрозолей носит действительно случайный характер от столкновения с ионами в газах, однако при оседании аэрозолей с одноименно заряженными частицами могут развиваться, например, гроззовые разряды вследствие возникновения значительных потенциалов. Аэрозоли обладают крайне низкой агрегативной устойчивостью, но обладают кинетической устойчивостью

и поэтому не могут существовать при больших концентрациях дисперсной фазы. Важной особенностью аэрозолей является то, что размер частиц дисперсной фазы соизмерим с длиной свободного пробега молекул в газе $\lambda_m = (\pi r_m^2 N_A c)^{-1}$, где r_m – радиус молекул; c – концентрация газа. Закономерности движения частиц аэрозоля определяется числом Кнудсена $K_n = \lambda_m / 2r$. Для большинства наиболее важных аэрозолей число Кнудсена изменяется в пределах $10^{-2} < K_n < 10^2$. При $K_n < 10^{-2}$ частица аэрозоля многократно сталкивается с другими частицами, передавая им часть своего импульса, т.е. для этого случая справедливы законы движения частиц в сплошной среде, в частности закон Стокса, согласно которому скорость движения частиц определяется выражением $v = \frac{F}{6\pi\eta r}$. Для частиц малого размера, когда $K_n > 10^2$, скорость их движения v под действием силы F равна

$$v = \frac{F\lambda_r}{2m_m v'_m} = \frac{F}{2\pi r^2 m_m v'_m N_A c}, \quad (8.1)$$

где m_m – масса молекул газа; $v'_m = \left(\frac{8kT}{\pi m_m} \right)^{\frac{1}{2}}$ – средняя скорость движения частиц аэрозоля; λ_r – длина свободного пробега частиц с радиусом r .

Аэрозоли подразделяют на естественные (вулканические извержения, явления в атмосфере, кучевые облака) и антропогенные, которые являются результатом жизнедеятельности человека. Сюда можно отнести технические аэрозоли, возникающие при горении, взрывах, оказывающие опасное экологическое воздействие на состояние атмосферы, например уменьшение прозрачности воздуха. В связи с этим часто возникает вопрос о разрушении аэрозолей. Для разрушения аэрозолей используют осаждение в пылевых камерах и циклонах, мокрые уловители (скрубберы), разного рода фильтры и электрофильтры при оседании крупных частиц. Для высокодисперсных аэрозолей используют методы предварительной коагуляции.

Аэрозоли находят широкое применение в промышленности, медицине, сельском хозяйстве и в быту.

8.2. Пены

Пены представляют собой дисперсные системы, дисперсной фазой которых является газ (пар), дисперсионной средой — жидкость или твердое вещество. Вопросы устойчивости, стабилизации и разрушения прежде всего относятся к пенам с жидкой дисперсионной средой. В качестве характеристики концентрации пены используют отношение объема пены к объему содержащейся в ней жидкости и эту величину называют *кратностью* пены. В зависимости от соотношения газовой и жидкой фаз (кратность пены) ячейки пены, разделенные пленками дисперсионной среды, могут иметь сферическую или многогранную форму. Чаще это пентагональный додекаэдр (двенадцатигранник с пятиугольными гранями), имеющий 30 ребер и 20 вершин. Вершины соседних додекаэдров образуют узлы, в которых сходятся четыре канала. Каналы и узлы образуют единую разветвленную сетку, по которой осуществляется перенос дисперсионной среды. При кратности, приближающийся к 3, содержание жидкости в узлах наиболее велико, при кратности 10–20 пузырьки имеют сферическую форму, разделены достаточно толстыми прослойками жидкости, при кратности 100–1 000 основная часть жидкости содержится в каналах, малая часть — в пленках (рис. 8.1).

В пенных пленках возникает расклинивающее давление, которое в зависимости от толщины пленки может быть обусловлено электростатической (в тонких пленках) или молекулярной и электростатической составляющими (в толстых пленках). При увеличении расклинивающего давления происходит уменьшение толщины пленок (сжимаемость пленки). В зависимости от характера сжимаемости пленки делятся на «серые», первичные черные и ньютоновские черные. Это разделение основано на том, что после образования пленок они заметно утончаются, их интерференционная окраска переходит в ультрафиолетовую область и пленки выглядят белыми. При дальнейшем утончении пленок количество отраженного света уменьшается, пленки приобретают серый цвет

различной интенсивности, а когда толщина пленок становится меньше 20 нм, к ним применяется термин «черные пленки». Такие пленки получаются при достаточной концентрации электролита в растворе, и они характеризуются полной несжимаемостью.

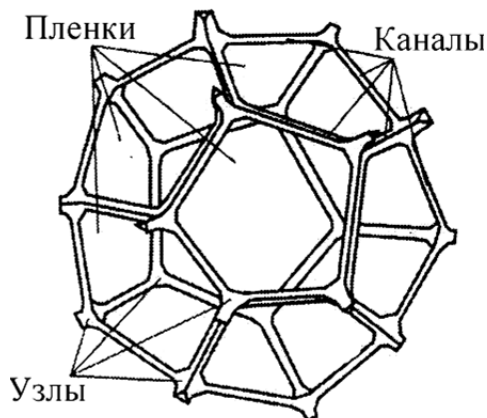


Рис. 8.1. Строение пенной ячейки

Качество пены зависит от характера изменения толщины пенных пленок, от дисперсности, кратности пены и высоты пенного слоя.

В ряде производств, когда пены мешают нормальному протеканию процессов, требуется разрушение пены (гашение). При разрушении пен происходят следующие процессы: вытекание жидкости по каналам под действием силы тяжести, утоньшение и порывы пленок, диффузия газа из малых пузырьков в более крупные (изотермическая перегонка газа из малых ячеек в более крупные).

Для предотвращения пенообразования (например, при флотации, при работе стиральных машин) в систему вводят специальные пеногасители, например неионогенные ПАВ, которые обладают пониженной способностью к пенообразованию. Используются и различные методы – механические (разбивающие пены), термические, приводящие к испарению жидкости из пленок, акустические, а также применяются перегретый пар, ультразвук. Пеногасители должны быть более поверхностно-активны, чем пенообразователи,

чтобы вытеснить последний или растворить структурированную пленку пены.

Практическое использование пен: различные области химического производства (пенные аппараты для процессов испарения, конденсации, абсорбции), при тушении пожаров.

8.3. Суспензии

Суспензии – дисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. В отличие от лиозолов с размерами частиц дисперсной фазы 10^{-6} – 10^{-9} м, суспензии – это грубодисперсные системы с широким интервалом размеров частиц от тысячных до десятых долей сантиметра. Различие в размерах частиц существенно сказывается на свойствах этих дисперсных систем. Суспензии по сравнению с золями седиментационно неустойчивы. Они склонны к оседанию дисперсной фазы. Образующиеся при этом или в результате коагуляции осадки – объемные, рыхлые из-за случайного расположения оседающих частиц, в то время как в агрегативно устойчивых системах формируются плотные осадки. Характер оптических свойств суспензий в зависимости от размеров частиц меняется от рассеивания частицами падающего света до его отражения. При одинаковых с золями массовых концентрациях мутность суспензий значительно выше. Что касается молекулярно-кинетических свойств, то частицы суспензий не участвуют в броуновском движении, не способны к диффузии; в таких системах практически отсутствует осмотическое давление.

Скорость разрушения суспензий (седиментации или всплывания частиц) определяется размерами частиц, их формой, разностью плотностей материала дисперсной фазы и среды, вязкостью среды. Введение в систему электролитов, термическое воздействие или различного рода излучения способствуют разрушению суспензий в результате процессов коагуляции (флокуляции). На способность суспензии сохранять определенную степень дисперсности влияют плотность поверхностного заряда частиц и толщина двойного электрического слоя.

Имея хорошо развитую поверхность раздела фаз суспензии находят широкое применение в адсорбционных и каталитических исследованиях, химической промышленности, медицине, строительном деле, быту.

8.4. Эмульсии

Эмульсии – это гетерогенные системы, состоящие из двух (или более) жидких фаз: жидкой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды.

Эмульсии различаются по способности к самопроизвольному или не самопроизвольному диспергированию (лиофильные и лиофобные эмульсии), по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды (прямые и обратные эмульсии), по концентрации дисперсной фазы в системе (разбавленные, концентрированные, высококонцентрированные эмульсии).

Леофобные эмульсии – термодинамически неустойчивые системы, не способные к самопроизвольному диспергированию. Для них характерна практически полная или частичная нерастворимость жидкостей (дисперсной фазы и дисперсионной среды) друг в друге. Чем ближе плотности обеих фаз, тем эмульсии более седиментационно устойчивы. Обязательным условием существования таких эмульсий является наличие эмульгатора, выполняющего роль стабилизатора.

По полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды эмульсии подразделяют на два типа: прямые (эмульсии первого рода) и обратные (эмульсии второго рода). Первые обозначаются М/В (масло в воде) и получают диспергированием неполярной или слабополярной жидкости в полярной (воде). Вторые – В/М (вода в масле) – получают при диспергировании полярной жидкости (воды) в неполярной (рис. 8.2).

Выделяются также эмульсии жидких металлов в воде (ртути, галлия и т.д.). В этом случае обе жидкости полярны. Существуют также и неводные эмульсии, например, ртути в бензоле, эмульсии, образованные двумя расплавленными металлами.

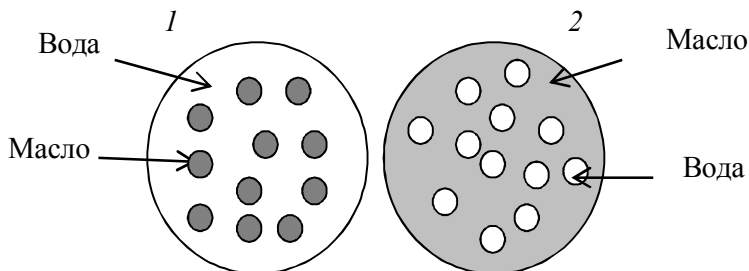


Рис. 8.2. Схематическое изображение капель: 1 – прямой (М/В) эмульсии; 2 – обратной (В/М) эмульсии

Для определения типа эмульсии применяют методы окрашивания, смешивания и смачивания. В методе *окрашивания* в эмульсию вводят краситель, растворимый только в одной из фаз. Характер окрашивания наблюдают под микроскопом. При использовании метода *смешивания* к эмульсии добавляется некоторое количество вещества одной из фаз. Если вводимая жидкость представляет собой дисперсионную среду, то происходит разбавление изучаемой эмульсии. Если добавляемая жидкость является дисперсной фазой, имеет место концентрирование эмульсии. В методе *смачивания* используются обезжиренная и покрытая парафином поверхность стеклянной пластинки: капля прямой эмульсии растекается по обезжиренной поверхности и сохраняет сферическую форму на парафинированной поверхности. Капля обратной эмульсии ведет себя противоположным образом. Наиболее надежным методом определения типа эмульсии является кондуктометрический, особенно тогда, когда две фазы, образующие эмульсию, сильно различаются между собой по электрической проводимости (для водной дисперсионной среды электрическая проводимость на много порядков выше таковой для обратных эмульсий). Данный метод не всегда применим в случае концентрированных устойчивых эмульсий.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы эмульсии делятся на разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные (или желатинированные).

Разбавленные эмульсии содержат до 0,1 объем. % дисперсной фазы, являются высокодисперсными, размер капелек близок к размеру коллоидных частиц.

В концентрированных эмульсиях содержание дисперсной фазы доходит до 74 объем. %. При такой концентрации капельки дисперсной фазы еще имеют недеформированную сферическую форму с размерами 0,1–1 мкм и больше. Концентрированные эмульсии легко седиментируют (или всплывают, если плотность дисперсной фазы меньше плотности вещества дисперсионной среды).

К высококонцентрированным, или желатинированным, эмульсиям относятся системы с содержанием дисперсной фазы выше 74 объем. % (иногда удается получить эмульсию, содержащую выше 99 объем. % дисперсной фазы). Отличительной особенностью таких эмульсий является взаимное деформирование капелек дисперсной фазы, в результате чего они приобретают форму многогранников (полиэдров), разделенных тонкими пленками – прослойками дисперсионной среды. Вследствие плотной упаковки капелек высококонцентрированные эмульсии сходны с гелями, поэтому их и называют желатинированными. При содержании дисперсной фазы выше 74% резко меняются некоторые свойства эмульсий: прочность, вязкость, появляется предельное напряжение сдвига.

Избыток поверхностной энергии на межфазной поверхности приводит к агрегативной неустойчивости эмульсий. Результатом этого является самопроизвольное образование агрегатов капелек с последующей коалесценцией (слиянием) их. В пределе это приводит к полному разрушению эмульсии, разделению её на два слоя жидкости, соответствующих дисперсной фазе и дисперсионной среде.

Агрегативная устойчивость эмульсий зависит от наличия в системе эмульгатора, роль которого сводится, с одной стороны, к понижению межфазного поверхностного натяжения на границе раздела фаз, а с другой, более существенной, – к образованию структурно-механического барьера, препятствующего слиянию капелек эмульсии.

Различают три вида эмульгаторов: коллоидные электролиты (мицеллообразующие ПАВ), растворы высокомолекулярных соединений и высокодисперсные порошки.

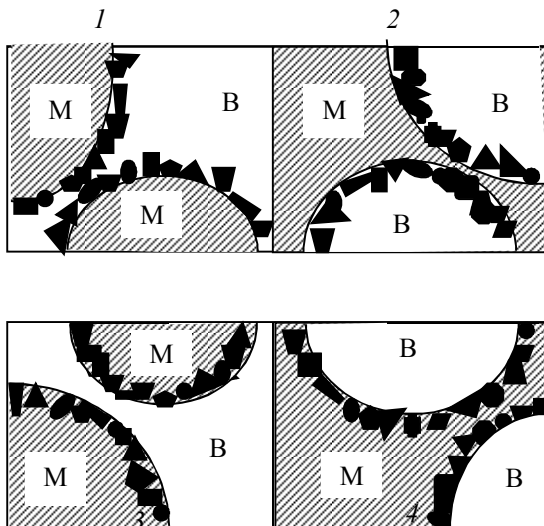


Рис. 8.3. Модель эмульгирующего действия порошков: 1, 2 – гидрофильный эмульгатор; 3, 4 – гидрофобный эмульгатор; 1, 4 – устойчивые системы; 2, 3 – неустойчивые системы

Стабилизация эмульсий порошками может рассматриваться как простейший и очень наглядный пример образования структурно-механического барьера на пути к разрушению эмульсии и играющего роль сильного фактора стабилизации дисперсий.

Действие высокодисперсных порошков сводится к тому, что они собираются на межфазной границе, образуя прочную пространственную коагуляционную структуру, препятствующую коалесценции (рис. 8.3).

Устойчивость обеспечивается в том случае, если защитный барьер расположен вне капли, в дисперсионной среде (рис. 8.3, 1, 4). Это положение относится вообще к действию эмульгаторов различного вида.

К коллоидным электролитам (ионогенным ПАВ) относятся щелочные мыла, щелочные или аммонийные соли нафтенных кислот и сульфокислот. Прекрасными эмульгаторами являются мыла

с числом атомов углерода от 12 до 18 (олеаты, стеараты и др.). Они адсорбируются на межфазной границе, образуя структурированные ориентированные слои, по механическим свойствам подобные гелеобразным конденсационным структурам. Эти слои обращены ионогенными группами к воде, а неполярными цепями – к маслу. Природа эмульгатора определяет не только устойчивость, но и тип эмульсии. Его эмульгирующая способность характеризуется гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) (см. главу 7), являющимся полуэмпирической характеристикой, или более строгим параметром – гидрофильно-олеофильным соотношением (ГОС).

Стабилизация эмульсий с помощью ПАВ связана с уменьшением поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Так, на границе фаз, разделенных стабилизатором, образуются как бы две поверхности с различными поверхностными натяжениями σ_1 и σ_2 . Первая – σ_1 – связана с областью контакта полярных групп с водой, и вторая – σ_2 – с соответствующей областью контакта углеводородных цепей молекул ПАВ с масляной фазой (рис. 8.4).

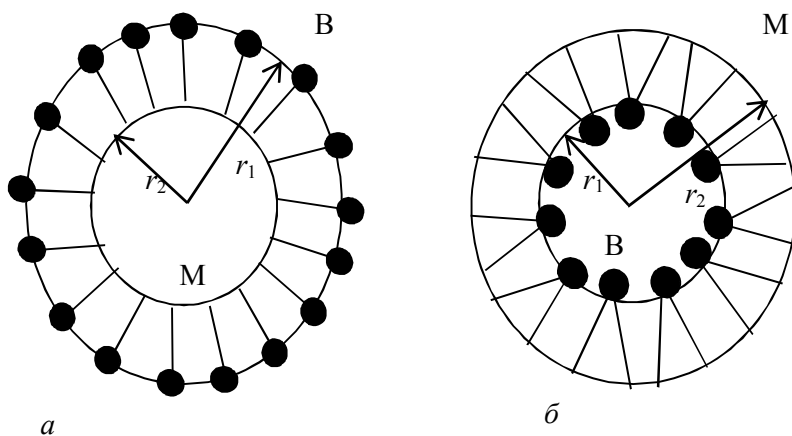


Рис. 8.4. Стабилизация эмульсий молекулами ПАВ

Эти две величины условно могут быть отождествлены с двумя разделяющими поверхностями, которые в капле эмульсии имеют

соответственно радиусы кривизны r_1 и r_2 , причем внешняя поверхность имеет большую площадь.

В случае эмульсии, стабилизированной молекулами ПАВ с высокими значениями ГЛБ, внешней оказывается поверхность контакта полярных групп с водой ($r_1 > r_2$, рис. 8.4, *а*), именно она получает наибольшее развитие, обладая более низкой плотностью свободной энергии $\sigma_1 < \sigma_2$, т.е. образуется прямая эмульсия. Аналогично для обратных эмульсий, стабилизированных молекулами ПАВ с низким ГЛБ, $\sigma_2 < \sigma_1$, $r_2 > r_1$, и наибольшее развитие получает низкоэнергетическая поверхность контакта углеводородных цепей с масляной фазой.

От соотношения σ_1 и σ_2 зависит тип эмульсии. На этом же рисунке представлена ориентация молекул эмульгатора на границе раздела фаз прямой (см. рис. 8.4, *а*) и обратной эмульсии (рис. 8.4, *б*).

Объяснение механизма влияния эмульгатора может быть разным, но несомненным является то, что стабилизация прямых эмульсий осуществляется водорасстворимыми ПАВ, а обратных – маслорасстворимыми ПАВ. Жидкость, лучше взаимодействующая с эмульгатором, является дисперсионной средой.

Эмульгатор определяет не только тип эмульсии, но и проявляется в обращении фаз эмульсии, когда при определенных условиях дисперсная фаза эмульсии становится в ней дисперсионной средой, а дисперсионная среда – дисперсной фазой. Так, если к эмульсии М/В, стабилизатором которой является стеарат натрия, добавить раствор CaCl_2 и сильно встряхнуть, получается эмульсия В/М. Объясняется это тем, что образующийся стеарат кальция лучше растворим в масле и происходит обращение фаз.

Для контроля процесса обращения фаз эмульсий очень удобен кондуктометрический метод.

В заключение следует отметить, что эмульсии широко распространены в природе и имеют большое значение в жизни человека. К ним относятся молоко, сливочное масло, лимфа, природная нефть, млечный сок растений, латексы, магнезия, битумы, консистентные смазки, отработанные масла, кремы, мази, лекарственные составы и т.д. Моющее действие мыла также основано на процессе эмульгирования загрязнений жирного характера в условиях меха-

нического воздействия. Во многих случаях образование эмульсий является нежелательным. Тогда встает вопрос о разработке методов разрушения эмульсий. Например, важной крупномасштабной задачей является эффективное и экономичное разрушение нефтяных эмульсий с большим содержанием засоленной воды.

8.5. Лабораторная работа

«Получение прямой (М/В) и обратной (В/М) эмульсий»

Цель работы: получить эмульсию, определить её тип; получить обратную эмульсию путем введения поверхностно-активного вещества; дать объяснение происходящим процессам.

Для получения нужного типа эмульсии необходимо придерживаться ряда правил. Одно из них касается порядка смешения фаз. Для получения эмульсии М/В масляную фазу по частям добавляют к воде, причем эмульгатор в зависимости от конкретных условий растворяют перед смешением фаз либо в воде, либо в масляной фазе.

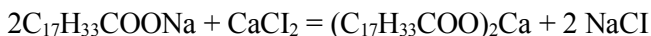
Системы В/М непосредственно образуются при добавлении воды в масляный раствор эмульгатора. Это правило выполняется только при введении небольших количеств дисперсной фазы. В противном случае может произойти обращение фаз, т.е. дисперсная фаза станет дисперсионной средой.

Порядок выполнения работы. В пробирку наливают 2–3 мл толуола (ксилола) или масла и добавляют в неё маслорастворимый краситель судан-3. Краситель нужен для того, чтобы отличить углеводородную фазу от водяной при наблюдении под микроскопом. Затем добавляют такое же количество воды и пробирку сильно встряхивают несколько раз. Убеждаются, что полученная эмульсия неустойчивая и быстро расслаивается. Затем в пробирку добавляют по каплям 2–3 мл 3%-ного раствора олеата натрия ($C_{17}H_{33}COONa$) и снова встряхивают. Получается относительно устойчивая эмульсия типа М/В. Чтобы убедиться в этом, каплю эмульсии помещают на предметное стекло и рассматривают в микроскопе, оценивают средний размер частиц дисперсной фазы. Микроскопическую картину зарисовывают. Каплю эмульсии

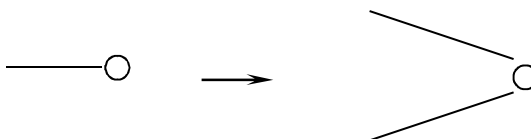
наносят на стеклянную пластинку с обезжиренной и парафинированной поверхностью. Форму капли зарисовывают. Определяют тип эмульсии методом смачивания.

После этого в пробирку добавляют 2–3 мл 2%-ного раствора хлорида кальция и 2–3 мл углеводородной фазы и снова сильно встряхивают. Рассматривают в микроскопе каплю полученной эмульсии и убеждаются, что произошло обращение фаз. Микроскопическую картину обращенной эмульсии также зарисовывают, обратную эмульсию наносят на стеклянную пластинку и определяют тип эмульсии.

Обращение фаз эмульсии происходит при введении поверхностно-активного вещества, являющегося стабилизатором эмульсии противоположного типа. Так, при добавлении в эмульсию М/В хлорида кальция натриевое мыло переходит в кальциевую форму в результате реакции



Схематически это можно изобразить так:



Олеат кальция значительно лучше растворяется в масле, чем в воде, и в этом случае образуется обратная эмульсия В/М.

8.6. Вопросы для самоконтроля

1. Что является дисперсной фазой и дисперсионной средой в аэрозолях, пенах, суспензиях? Как образуются эти системы? Размеры частиц этих систем.
2. Чем обусловлены лиофобность и агрегативная неустойчивость аэрозолей?
3. Как устроены ячейки пены?
4. От чего зависит качество пены?
5. В чем заключается отличие суспензий от коллоидных систем?

6. Принципы разрушения аэрозолей, пен, суспензий.
7. Применение (использование) аэрозолей, пен, суспензий в жизнедеятельности человека.
8. Какие системы называются эмульсиями? Место эмульсий среди дисперсных гетерогенных систем.
9. По каким признакам классифицируются эмульсии?
10. Назовите типы эмульсий. Как можно определить тип эмульсии?
11. Особенности лиофобных эмульсий.
12. Методы получения эмульсий.
13. Какие вещества являются эмульгаторами?
14. Почему эмульсия без эмульгатора неустойчива? Приведите примеры эмульгаторов.
15. Каков механизм действия эмульгатора?
16. Что такое обращение фаз эмульсий?
17. Объясните изменение вида эмульсии под микроскопом при обращении фаз.
18. Нарисуйте схему стабилизации щелочным мылом частицы дисперсной фазы прямой и обратной эмульсий.
19. Приведите примеры эмульсий разного типа и расскажите, какое значение имеют эмульсии в природе, в жизни человека.
20. Назовите цель лабораторной работы и порядок ее проведения.

Глава 9. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

9.1. Свободнодисперсные и связнодисперсные системы

Согласно классификации по структуре все дисперсные системы можно разделить на свободнодисперсные и связнодисперсные. К свободнодисперсным относятся системы, в которых частицы дисперсной фазы могут свободно перемещаться под влиянием броуновского движения или силы тяжести (лиозоли, разбавленные суспензии и эмульсии, аэрозоли). В связнодисперсных системах частицы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил и образуют при этом пространственные структуры (гели, концентрированные суспензии и эмульсии, порошки).

Переход от свободнодисперсных систем к связнодисперсным обусловлен нарушением агрегативной устойчивости дисперсных систем. Возникновение пространственных структур и их развитие происходят во времени путем взаимодействия частиц дисперсной фазы и приводят в системах с жидкой дисперсионной средой к изменению течения или полному отвердеванию системы (переход: золь – гель).

В зависимости от природы сил, действующих между частицами дисперсной фазы (природы контактов частиц), согласно классификации П.А. Ребиндера могут образовываться два класса структур: коагуляционные (тиксотропно-обратимые) и конденсационно-кристаллизационные (необратимо-разрушающиеся).

Коагуляционные структуры образуются при коагуляции, соответствующей вторичному минимуму на потенциальной кривой взаимодействия частиц дисперсной фазы (рис. 9.1) за счет сил Ван-дер-Ваальса (коагуляционные контакты). Взаимодействие происходит через прослойку жидкой дисперсионной среды, поэтому эти структуры не обладают высокой прочностью.

Для них характерно восстановление структуры после ее механического разрушения. Это явление называется *тиксотропией*. Сущность этого явления заключается в том, что связи восстанавливаются при случайных столкновениях частиц, находящихся в броуновском движении. Тиксотропия играет важную роль в природе и технике. Присутствие в грунте даже небольших количеств тиксотропных глин может послужить причиной оползней. При перекачке суспензий следует учитывать их тиксотропные свойства, так как они могут стать причиной затвердевания перекачиваемого жидкообразного материала при остановке насосов. На этом свойстве основано применение масляных красок и замазок.

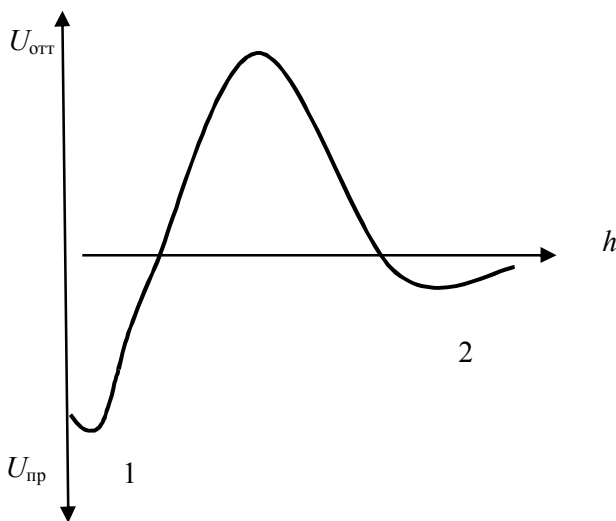


Рис. 9.1. Потенциальная кривая взаимодействия коллоидных частиц

Для дисперсных систем с анизодиаметричными, например палочкообразными, частицами возможно не разрушение, а образование геля при вращении сосуда с золев. Это явление получило название *реопексии*. Причина этого явления, по мнению многих авторов, заключается в том, что параллельная ориентация палочкообразных частиц при вращении сосуда с золев способствует установлению контактов и, следовательно, образованию геля.

При старении геля во времени часто происходит выделение дисперсионной среды на поверхности. Это явление названо *синерезисом*. Синерезис связан с упрочнением структуры геля, с увеличением числа контактов дисперсных частиц, что ведет к выходу капель жидкой дисперсионной среды на поверхность геля.

Коагуляционные структуры обладают такими свойствами, как вязкость, пластичность и эластичность.

Конденсационно-кристаллизационные структуры образуются в результате коагуляции, соответствующей первичной потенциальной яме, за счет непосредственного химического взаимодействия между частицами (фазовые контакты) с образованием жесткой объемной структуры. Если частицы аморфны, то структуры, образующиеся в дисперсных системах, называются конденсационными; если частицы кристаллические, то структуры называются кристаллизационными. Свойства структур определяются свойствами самих частиц. Конденсационно-кристаллизационные структуры обладают твердостью, прочностью и хрупкостью и не восстанавливаются после разрушения.

По мере увеличения концентрации дисперсные системы проходят через ряд состояний от жидких зольей через структурированные жидкости, гели к твердообразным системам. При этом растет их термодинамическая устойчивость, так как за счет самопроизвольного сцепления частиц происходит уменьшение поверхности раздела фаз, а значит, и уменьшение свободной поверхностной энергии. Обычно в коллоидных системах образуются структуры смешанного типа, в начальный период преобладают коагуляционные контакты, затем происходит упрочнение связей, что ведет к образованию конденсационно-кристаллизационных структур.

Структурированные системы играют важную роль в жизни человека, в промышленном производстве. К ним относятся природные объекты, такие как горные породы, ткани живых организмов; материалы, используемые в химико-технологических процессах: пасты, порошки, суспензии. Закономерности структурообразования и свойства структур, образующихся в дисперсных системах, изучает раздел коллоидной химии, называемый *физико-химической механикой*, разработанный П.А. Ребиндером.

9.2. Реологические свойства дисперсных систем

Для исследования структурно-механических свойств систем используются методы реологии. *Реология – наука о деформациях и течении материальных систем под действием внешних напряжений.*

Деформацией называется изменение относительного расстояния между двумя произвольно выбранными точками твердого тела под действием приложенного напряжения. Деформации делятся на упругие и остаточные. Упругая деформация исчезает после снятия нагрузки, остаточная деформация необратима, в системе остаются изменения и после снятия напряжения. Остаточная деформация, при которой не происходит разрушения тела, называется пластической. Упругие деформации, в свою очередь, делятся на объемные (растяжение и сжатие), деформации кручения и сдвиговые.

Основными реологическими свойствами систем являются упругость, пластичность, вязкость и прочность. Эти свойства проявляются при сдвиговой деформации, схема которой представлена на рис. 9.2.

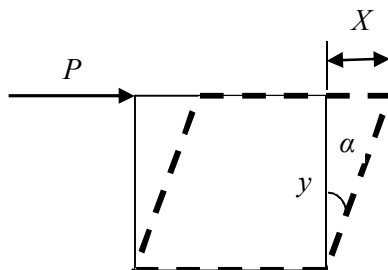


Рис. 9.2. Схематическое изображение деформации сдвига

Деформация сдвига под действием напряжения P определяется относительным сдвигом $\gamma = X/Y = \operatorname{tg} \alpha$ или $\gamma = dX/dY$, где X – смещение верхнего слоя; Y – высота, на которой происходит смещение.

В реологии механические свойства материалов представляют в виде идеальных моделей, в основе которых лежат три основных закона, связывающих напряжение с деформацией: идеально упру-

гое тело Гука, идеально пластичное тело Сен–Венана–Кулона и идеально вязкое тело Ньютона (ньютоновская жидкость).

Идеально упругое тело Гука можно представить в виде упругой спирали (рис 9.3). По закону Гука деформация в упругом теле (γ) пропорциональна напряжению сдвига (P):

$$P = E \cdot \gamma, \quad (9.1)$$

где E – модуль упругости (отражает упругие свойства системы).

Модель Гука – консервативная система, так как вся энергия, затраченная на деформацию, возвращается в систему, т.е. деформация обратима.

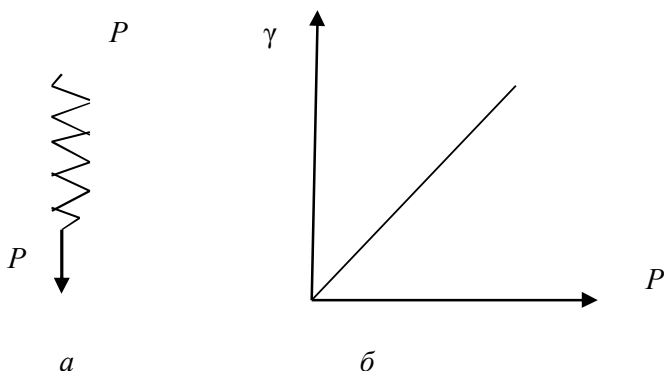


Рис. 9.3. Модель идеально упругого тела Гука (а) и зависимость деформации этого тела от напряжения (б)

Идеально вязкое тело Ньютона может быть представлено в виде модели поршня с отверстиями, помещенного в цилиндр с жидкостью (рис. 9.4). Идеально вязкая жидкость течет в соответствии с законом Ньютона, согласно которому *сила внутреннего трения F , равная по значению, но обратная по направлению приложенного извне напряжения, при ламинарном течении жидкости пропорциональна площади слоя s , к которому приложена эта сила, и градиенту скорости движения du/dx между слоями:*

$$F = \eta s (du/dx), \quad (9.2)$$

где η – коэффициент вязкости (вязкость).

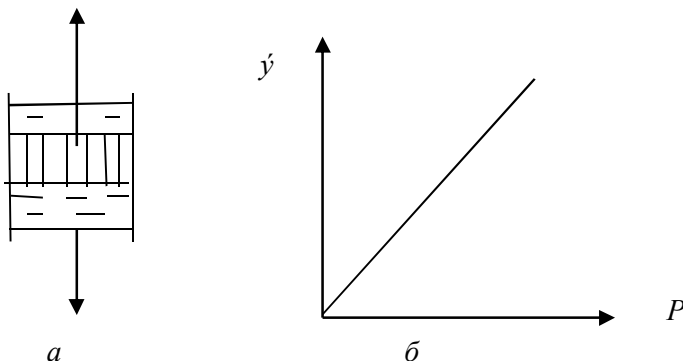


Рис. 9.4. Модель идеально вязкой жидкости (а) и зависимость скорости деформации этой жидкости от напряжения (б)

Выразив напряжение сдвига как $P = F/s$, уравнение Ньютона будет иметь вид

$$P = \eta(du/dx). \quad (9.3)$$

Вязкость, вычисленная по уравнению Ньютона, не зависит от способа измерения и является инвариантной характеристикой данной вязкой жидкости. Единицей измерения вязкости в СИ является Па·с, в системе СГС – пуаз (П) ($1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 10 \text{ П}$). Вязкость воды при 20°C равна 0,01 П (1 сантипуаз), т.е. $10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Для ньютоновских (идеальных) жидкостей градиент скорости движения du/dx будет определяться скоростью деформации сдвига $\dot{\gamma}$:

$$du/dx = d\gamma/dt = \dot{\gamma}.$$

Значит, деформация при постоянном напряжении P пропорциональна времени действия этого напряжения. Идеальные жидкости способны деформироваться (течь) под действием самых малых нагрузок до тех пор, пока они действуют.

В идеально вязкой модели Ньютона энергия, затраченная на деформацию, рассеивается в виде тепла. Такие системы называются диссипативными.

Модель идеально пластического тела Сен–Венана–Кулона может быть представлена в виде двух соприкасающихся твердых тел

(рис. 9.5), при движении которых относительно друг друга трение постоянно и не зависит от приложенной силы, перпендикулярно направленной к поверхности.

В основе этой модели лежит закон внешнего (сухого) трения, по которому деформация отсутствует, если напряжение сдвига меньше некоторой величины P_T , которая называется пределом текучести, т.е. при $P < P_T$ $\gamma = 0$.

Если напряжение достигнет предела текучести, то деформация идеально пластического тела не имеет предела и течение может происходить с любой скоростью, т.е. при $P = P_T$ $\gamma > 0$.

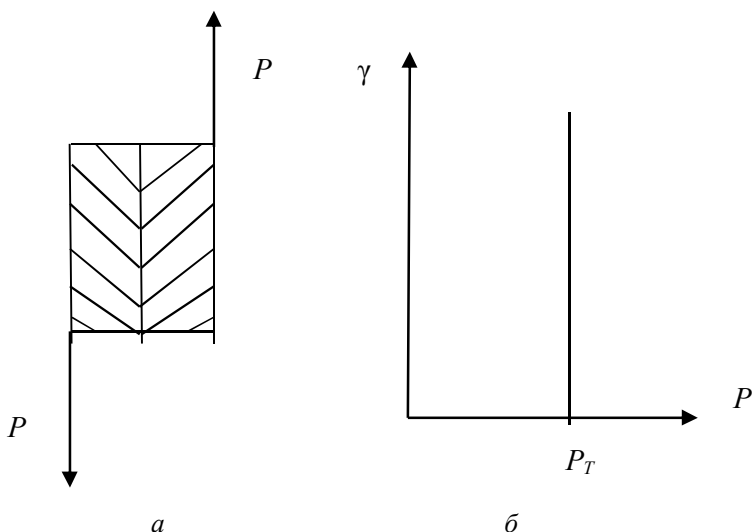


Рис. 9.5. Модель идеально пластического тела Сен–Венана–Кулона (а) и зависимость деформации тела от напряжения (б)

Из этого следует, что к идеально пластическому телу (элементу сухого трения) не может быть приложено напряжение, превышающее P_T . Величина P_T определяет прочность тела, при $P = P_T$ структура разрушается и сопротивление внешнему напряжению отсутствует. Модель Сен–Венана–Кулона относится к диссипативным системам.

Многообразие реологических свойств реальных систем можно моделировать с помощью различных сочетаний рассмотренных моделей.

При описании реологических свойств коллоидных систем широко используется *вязкопластическая модель Бингама*, сочетающая в себе ранее рассмотренные модели. В этой модели при малых напряжениях развиваются только упругие деформации и при $P < P_T$ $d\gamma/dt = 0$, а при достижении $P > P_T$ имеет место пластическая деформация (течение), растущая до бесконечности. Зависимость скорости деформации при вязкопластичном поведении системы изображено на рис. 9.6.

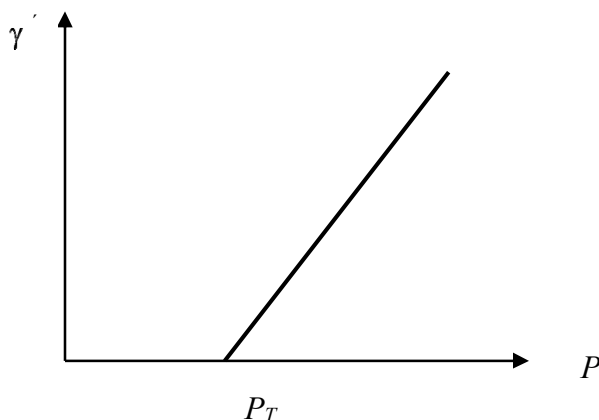


Рис. 9.6. Зависимость скорости деформации от напряжения в модели Бингама

Напряжение P как бы делится на две составляющие, сложение которых и учет независимости упругой деформации от времени приводят к математическому описанию этой модели – уравнению Бингама:

$$P = P_T + \eta^* \dot{\gamma}, \quad (9.4)$$

где η^* – пластическая вязкость. По физическому смыслу пластическая вязкость отличается от ньютоновской. Эти величины связаны соотношением

$$\eta = \eta^* + \frac{P_T}{d\gamma/dt}. \quad (9.5)$$

Пластическая вязкость η^* является частью ньютоновской вязкости и не учитывает прочности структуры, которая характеризуется пределом текучести, но отражает скорость разрушения структуры.

Основы теории вязкости разбавленных дисперсных систем были сформулированы Эйнштейном.

В дисперсионной среде с вязкостью η_0 твердые частицы дисперсной фазы вследствие сил трения приобретают вращательное движение, из-за чего происходит рассеяние энергии и вязкость системы возрастает. Разбавленные дисперсные системы являются ньютоновскими жидкостями, их вязкость η линейно связана с объемной долей дисперсной фазы φ и не зависит от дисперсности:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi). \quad (9.6)$$

Коэффициент α зависит от формы частиц: для сферических частиц $\alpha = 2,5$, для несферических частиц $\alpha > 2,5$. Это объясняется тем, что объем вращения частицы несферической формы больше объема самой частицы, поэтому больше сопротивление ее движению, что увеличивает вязкость системы по сравнению с (9.6).

Уравнение Эйнштейна выведено в предположении, что жидкость несжимаема, движется ламинарно, скольжение между частицами и их взаимодействие друг с другом отсутствуют.

При значительных отклонениях формы частиц от сферической система может превратиться в неньютоновскую жидкость, вязкость ее будет зависеть от скорости течения (или от напряжения сдвига).

Большинство реальных жидкообразных дисперсных систем не подчиняются уравнениям Ньютона и Эйнштейна. Это системы с анизодиаметрическими частицами и структурированные дисперсные системы. Кривые течения структурированных дисперсных систем представлены на рис. 9.7.

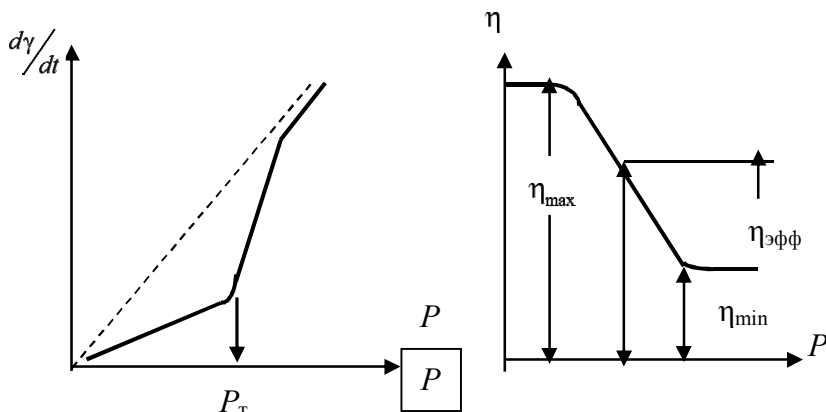


Рис. 9.7. Реологические кривые структурированных жидкостей

Свойства структурированных жидкообразных систем могут быть охарактеризованы тремя величинами вязкости. Две из них являются ньютоновскими вязкостями: $\eta_{\max}$ – для неразрушенной системы, $\eta_{\min}$ – для полностью разрушенной системы (чем больше разница между ними, тем прочнее материал). Третья величина вязкости $\eta_{\text{эфф}}$ – эффективная (или структурная) вязкость, является переменной и зависит от напряжения сдвига. Она характеризует добавочное сопротивление течению жидкости со стороны структур, образованных дисперсными частицами.

В вопросе о деформации сплошных твердых тел огромную роль играет совместное действие внешнего напряжения и поверхностно-активных веществ, адсорбция которых понижает поверхностную энергию и тем самым облегчает деформирование и разрушение твердого тела. Это явление получило название *эффекта Ребиндера*. В качестве *понижителей прочности* могут быть, например, жидкие металлы для разрушения твердых металлов, органические вещества для понижения прочности органических монокристаллов. Для эффекта Ребиндера характерны малые количества и специфичность действия понижителей прочности. Добавки, смазывающие материал, помогают проникнуть среде в места дефектов

и с помощью капиллярных сил также облегчают разрушение твердого тела.

В качестве примеров проявления эффекта Ребиндера можно привести множество явлений, наблюдаемых в природе, технике и в лабораторных условиях. Пластина цинка становится хрупкой после нанесения на нее капли жидкого галлия. Бензол и предельные углеводороды снижают прочность нафталина, антрацена и некоторых полимерных материалов. Прочность поликристаллических солей щелочных металлов уменьшается в присутствии их собственных насыщенных водных растворов.

Эффект Ребиндера является обратимым явлением, так как наблюдается исчезновение этого явления при удалении среды, например при испарении. Эта особенность определяет отличие эффекта Ребиндера от коррозионного воздействия среды.

Способность адсорбционно-активных сред облегчать разрушение твердых тел используется при помолу руд и других процессах диспергирования. Ребиндер указывал, что тонкое измельчение не может быть достигнуто только механическим путем: развитие огромной поверхности возможно лишь при участии физико-химических факторов. Роль адсорбционного понижения прочности состоит не только в облегчении разрушения твердого тела, но и в предотвращении агрегации частиц, в разрушении коагуляционных контактов, возникающих между ними.

9.3. Лабораторная учебно-исследовательская работа «Получение дисперсного силикатного материала золь-гель методом»

Цель работы: освоение золь-гель метода получения дисперсных материалов на примере диоксида кремния (силикагеля).

Суть золь-гель метода получения дисперсных материалов заключается в приготовлении золя с последующим переводом его в гель, т.е. в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы.

Общее название «золь-гель процесс» объединяет большую группу методов получения (синтеза) материалов из растворов. В основе золь-гель процесса лежат процессы контролируемого гидролиза соединений, обычно алкоксидов $M(OR)_x$ ($M = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Mo}, \text{W}$ и др.) или соответствующих хлоридов в водной или органической, чаще спиртовой, среде с их последующей поликонденсацией с образованием дисперсной фазы малорастворимого соединения (оксиды, гидроксиды).

Процесс синтеза по золь-гель методу можно разделить на несколько основных стадий:

1. *Формирование золя.* На этой стадии золь-гель процесса протекают реакции гидролиза и поликонденсации прекурсоров в присутствии катализаторов (кислотной или основной природы), приводящие к образованию коллоидного раствора – золя – единичных частиц гидроксидов размером от нескольких до десятков нанометров. Стабильность золя определяется малым размером и невысокой концентрацией частиц золя, зарядовыми свойствами поверхности частиц, а также природой дисперсионной среды и присутствием ПАВ, снижающих поверхностную энергию частиц.

2. *Получение геля.* Увеличение объемной концентрации дисперсной фазы или иное изменение внешних условий (рН, добавление электролита, замена растворителя) приводят к интенсивному образованию контактов между частицами и образованию монокристаллического геля, в котором молекулы растворителя заключены в гибкую, но достаточно устойчивую трехмерную сетку, образованную частицами золя, т.е. происходит переход золя в гель. Гели, как правило, классифицируются в соответствии с дисперсионной средой, например, гидрогель или аквагель, алкоголь и аэрогель (для воды, спирта и воздуха соответственно).

3. *Старение (созревание) геля.* На этой стадии происходит завершение протекающих реакций гидролиза и поликонденсации, увеличение количества связей внутри дисперсных частиц, а также увеличение контакта между частицами, сопровождающееся укреплением и сжатием структуры геля. Время гелеобразования, необходимое для созревания геля, обычно в несколько раз больше, чем время затвердевания геля, а признаком его окончания

является усадка образца и выделение растворителя из объема – так называемый *синерезис*. При этом происходит укрепление структуры геля.

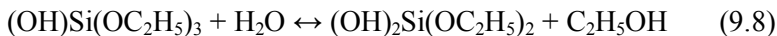
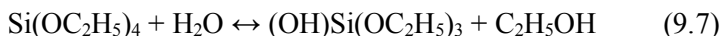
4. *Сушка геля*. На этом этапе происходит удаление растворителя из структуры геля. Чтобы предотвратить разрушение структуры геля, часто сушка производится в особых условиях, например, при нагревании образца с маленькой скоростью (0,1–1 К/мин) для медленного испарения жидкости из структуры геля. При этом также происходит сжатие структуры геля. Для получения аэрогелей, характеризующихся высокой пористостью, сушку гелей проводят в критических или сверхкритических условиях.

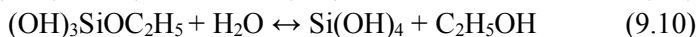
Помимо этих основных стадий используют также дополнительные процедуры, позволяющие повлиять на конечную структуру материала и, соответственно, на функциональные свойства.

Компонентами для получения золя являются: прекурсоры оксидов (чаще всего алкоксиды), вода, растворитель, чаще всего органический (этанол), катализатор гидролиза кислотной или основной природы. Для синтеза упорядоченных материалов или обладающих определённой пористой структурой в реакционную смесь добавляют ПАВ или поролены (порообразователи, например полиэтиленгликоль). ПАВ выступают в качестве темплата, ограничивающего рост частиц золя в определённых направлениях (для получения анизотропных частиц) или участвуют в упорядоченной сборке гидролизованных молекул прекурсора или частиц золя (для формирования упорядоченной пористой структуры).

Методом золь-гель могут быть получены различные функциональные материалы с широкими возможностями управления текстурными характеристиками и свойствами поверхности. Наибольшее распространение золь-гель метод получил в получении дисперсного оксида кремния (силикагеля) из алкоксидов, чаще всего тетраэтоксиртосилана (ТЭОС или TEOS) как наиболее доступного и менее токсичного. Рассмотрим основные стадии процесса и факторы, влияющие на их протекание.

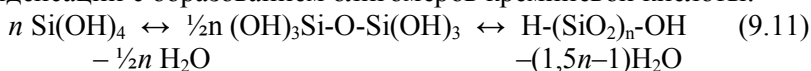
На первой стадии процесса протекает гидролиз ТЭОСа:





Реакция, соответственно, протекает в 4 ступени с образованием ортокремниевой кислоты. Скорость гидролиза алкоксида зависит от природы алкоксида, отношения алкоксид / вода, природы растворителя, температуры и других факторов. Ключевое влияние на скорость гидролиза оказывает pH (природа и концентрация катализатора). Из графика зависимости скорости гидролиза ТЭОСа от pH (рис. 9.8) видно, что максимальна скорость гидролиза в кислой и щелочной областях, в то время как при нейтральном pH (без катализатора) скорость гидролиза минимальна.

Образующиеся при гидролизе ортокремниевая кислота и частично гидролизованные алкоксиды участвуют в реакциях поликонденсации с образованием олигомеров кремниевой кислоты:



Скорость конденсации также зависит от многих факторов, в том числе от pH (рис. 9.8).

Таким образом, одним из основных параметров, определяющих скорость гидролиза и конденсации алкоксидов и, соответственно, структуру получаемого геля, является pH среды. Так, в кислой среде скорость гидролиза и конденсации высока (рис. 9.8), вследствие чего происходит быстрый гидролиз алкоксида с образованием кремниевой кислоты с последующей поликонденсацией с формированием олигомеров поликремниевых кислот в виде мелких частиц золя 1–3 нм (см. рис. 9.9).

За счёт высокой скорости конденсации частицы быстро агрегируют с образованием плотной упаковки геля, состоящей из мелких частиц. После термической обработки силикагель, полученный в кислых условиях, имеет высокие значения удельной поверхности и микропористую (размер пор менее 2 нм) структуру.

В сильнощелочной среде (pH > 12) гидролиз протекает быстро, но процесс поликонденсации – относительно медленно, в том числе за счёт высокой растворимости оксида кремния (олигомеров кремниевой кислоты). При этом происходит медленный рост частиц оксида кремния и формируется сетка геля, состоящая из ча-

стиц до 100 и более нанометров. Такие материалы обладают крупными порами (более 10 нм).

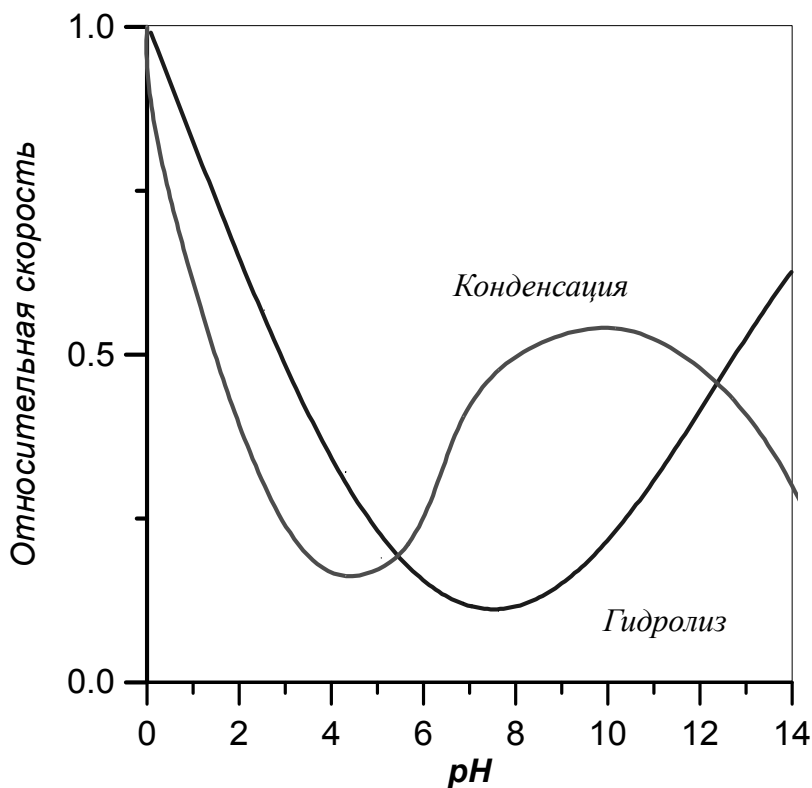
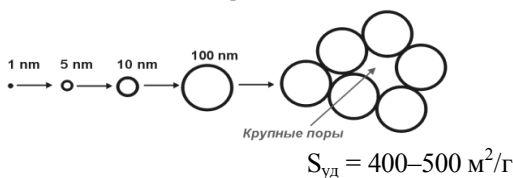


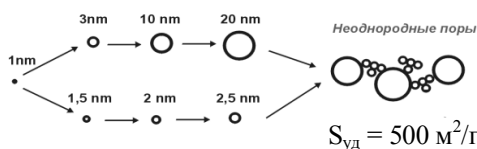
Рис. 9.8. Зависимость скорости гидролиза и конденсации ТЭОСа от pH

В нейтральной среде скорость гидролиза минимальная, но поликонденсация протекает достаточно быстро. В этих условиях формируется гель, состоящий из частиц разного размера, соответственно, получаемые материалы имеют широкое распределение пор по размерам, т.е. одновременно присутствуют и мелкие и крупные поры.

Щелочная среда



Нейтральная среда



Кислая среда

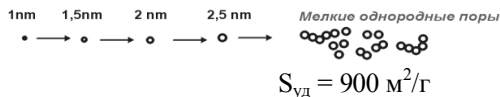


Рис. 9.9. Схема формирования геля оксида кремния в зависимости от pH

На стадии старения геля продолжают протекать реакции гидролиза и конденсации, в том числе с протеканием трёхмерных сшивок олигомеров кремниевой кислоты, что приводит к уплотнению структуры геля и синерезису. На стадии сушки также продолжают протекать эти реакции и происходит испарение растворителя (воды, а также спирта, образующегося в реакциях). При термической обработке происходят практически полное удаление воды и спирта из структуры геля, а также его усадка. Для эффективного удаления органических веществ (в том числе ПАВ или порообразователей) прокалику проводят при температурах не менее 500°C .

Порядок выполнения работы.

Задание 1.

Получение дисперсного оксида кремния золь-гель методом в сильнокислой среде.

Для проведения синтеза силикагеля методом золь-гель требуется пластиковый стаканчик с крышкой объёмом 100 мл (возможно использование стеклянного стаканчика, однако при этом

происходит образование силикагеля на стенках стакана из-за высокой адгезии образующегося оксида кремния на стекле) и магнитная мешалка с подогревом.

Синтез силикагеля проводится в сильноокислой среде. Для приготовления геля используются ТЭОС ($\rho = 0,933$ г/мл) в качестве источника диоксида кремния, вода в качестве растворителя и азотная кислота (концентрация 70 % мас., $\rho = 1,4061$ г/мл) в качестве катализатора гидролиза. Соотношение ТЭОС:Н₂О взять 1:4, 1:6 или 1:8 (по заданию преподавателя). В качестве соразтворителя может быть использован этиловый спирт.

В стакан помещается дистиллированная вода, добавляется концентрированная азотная кислота для достижения $\text{pH} < 1$. Затем при постоянном интенсивном перемешивании добавляется ТЭОС. Стакан закрывают (неплотно) крышкой для снижения потерь испаряющегося спирта и оставляют при постоянном перемешивании и нагреве до 50°C (необходимо время от времени контролировать температуру раствора). Через некоторое время раствор гомогенизируется, а затем происходит постепенное гелирование.

Процесс гелеобразования сопровождается увеличением мутности раствора и вязкости, которую следует измерять через каждые 2–5 мин при помощи капиллярного вискозиметра. Удельную вязкость рассчитывают по формуле

$$\eta = \frac{t_3 - t_o}{t_o}, \quad (9.12)$$

где t_3 – время истечения золя из капилляра; t_o – время истечения растворителя из капилляра.

Затем гель в закрытом стакане (мешалку можно не извлекать для сохранения целостности геля) поместить в сушильный шкаф при температуре 50°C на трое суток для созревания геля. После этого охладить гель до комнатной температуры, открыть стакан и поставить сушиться гель в сушильный шкаф (50°C) на 15–18 ч. Затем извлечь мешалку, перенести гель в фарфоровую чашку и прокалить при температуре 500°C в течение 4 ч. После прокалки получится прозрачный силикагель в виде прочных гранул неправильной формы.

Задание 2.

Исследование структуры силикагеля методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе TriStar 3020 (Micromeritics, US).

Методом низкотемпературной адсорбции азота определить удельную поверхность полученного силикагеля (метод BET), объём пор и распределение пор по размерам (метод ВЈН-Desorption), а также размер частиц силикагеля (истинную плотность оксида кремния взять $2,25 \text{ г/см}^3$). На основании полученных данных описать пористую структуру полученного силикагеля и объяснить, почему полученный силикагель имеет высокое значение удельной поверхности, невысокое значение объёма пор, микропористую структуру.

9.4. Вопросы для самоконтроля

1. Каковы причины возникновения структур в дисперсных системах? Назовите два основных типа структур дисперсных систем (классификация Ребиндера).

2. Что представляют собой явления тиксотропии, реопексии и синерезиса? Чем обусловлены эти явления и для каких структурированных систем они характерны?

3. Назовите простейшие идеальные реологические модели. Как зависят деформации этих моделей от приложенной нагрузки?

4. Как классифицируют дисперсные системы по их реологическим свойствам? Приведите типичные кривые течения для них.

5. Какие жидкости называются ньютоновскими? Напишите уравнение Ньютона для течения жидкостей. Объясните физический смысл входящих в него параметров. Как выглядят кривые течения и вязкости для ньютоновских систем?

6. Запишите уравнение, выражающее зависимость вязкости агрегативно устойчивых дисперсных систем от концентрации дисперсной фазы. При каких условиях оно применимо?

7. Дайте определения понятиям «золь» и «гель». В чём состоит суть золь-гель метода?

8. Напишите уравнение гидролиза тетраизобутоксисилана. Какой спирт образуется в этой реакции?

9. Почему при гидролизе ТЭОСа в очень кислой среде гелеобразование протекает быстро?

10. Как отношение ТЭОС : вода влияет на скорость гелеобразования и структуру получаемого силикагеля?

11. За счёт чего происходит помутнение раствора при гидролизе ТЭОСа в воде?

12. Почему прокалку получаемых методом золь-гель оксидных материалов с использованием ПАВ или порообразователей обычно проводят при температурах выше 500°C?

13. Чем объясняются высокое значение удельной поверхности и микропористая структура силикагеля, полученного в кислой среде?

Глава 10. СЕМИНАРСКИЕ ЗАНЯТИЯ. КОЛЛОКВИУМЫ. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

10.1. Основные понятия коллоидной химии. Классификация, молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем

1. Определение науки, основные понятия коллоидной химии.
2. Современная коллоидная химия как наука, изучающая свойства дисперсных систем и веществ, находящихся в дисперсном состоянии, и явлений, происходящих на границах раздела фаз.

Предмет изучения, задачи исследования, методы коллоидной химии. Роль поверхностных явлений в дисперсных системах. Признаки дисперсных систем. Специфические особенности дисперсных систем.

3. Классификация дисперсных систем:
 - по размерам частиц дисперсной фазы;
 - по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды;
 - по интенсивности межфазного взаимодействия;
 - по подвижности частиц дисперсной фазы.
4. Оптические свойства дисперсных систем.

Рассеяние света, уравнение Рэлея и его анализ, условия применимости уравнения. Методы исследования, основанные на светорассеянии: нефелометрия, ультрамикроскопия, турбидиметрия. Поглощение света и окраска золей.

5. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.
 - Универсальность молекулярно-кинетических свойств истинных растворов и дисперсных систем.
 - Броуновское движение. Связь между средним сдвигом частиц и коэффициентом диффузии. Закон Эйнштейна–Смолуховского.

- Особенности диффузии в коллоидных системах. Закон Фика и его анализ.
 - Осмотические явления в коллоидных системах и их роль в биологических объектах.
 - Седиментационно-диффузионное равновесие. Гипсометрический закон, анализ уравнения и условия его применения.
 - Седиментация и седиментационный анализ. Условия соблюдения закона Стокса при седиментации.
 - Методы и приемы седиментационного анализа. Математическая обработка кривых оседания. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам и их анализ.
6. Получение дисперсных систем. Методы конденсации, диспергирования, пептизации.

10.1.1. Примеры решения задач

Пример 1.

Частицы бентонита с дисперсностью $D = 0,8 \text{ мкм}^{-1}$ оседают в водной среде под действием силы тяжести. Определите время оседания τ на расстояние $h = 0,1 \text{ м}$, если плотность бентонита $\rho = 2,1 \text{ г/см}^3$, плотность среды $\rho_0 = 1,1 \text{ г/см}^3$, вязкость среды $\eta = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Решение. Если соблюдается закон Стокса, то скорость оседания в сплошной среде частиц с радиусом r рассчитывают по уравнению $U = \frac{h}{\tau} = \frac{2(\rho - \rho_0)gr^2}{9\eta}$ для сферических частиц, $D = \frac{1}{2r}$ – дисперсность, тогда

$$\tau = \frac{9\eta h 4D^2}{2(\rho - \rho_0)g}; \quad \tau = \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 4 \cdot (8 \cdot 10^5)^2}{2 \cdot (2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \cdot 9,81} = 2,35 \cdot 10^5 \text{ с.}$$

Пример 2.

Рассчитайте среднеквадратичный сдвиг и коэффициент диффузии гидрозоля золота за время $\tau = 10 \text{ с}$, если радиус частицы $r = 50 \text{ нм}$, температура опыта 293 К , вязкость среды $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Решение: По закону Эйнштейна–Смолуховского среднеквадратичный сдвиг частицы за время τ равен $\overline{\Delta^2} = 2D\tau$.

Коэффициент диффузии D рассчитывают по уравнению Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad D = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-9}} = 4,29 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Тогда среднеквадратичный сдвиг частицы

$$\overline{\Delta} = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{2 \cdot 4,29 \cdot 10^{-12} \cdot 10} = 9,26 \cdot 10^{-6} \text{ м}.$$

Пример 3.

Рассчитайте осмотическое давление гидрозоля SiO_2 при 293 К, имеющего концентрацию $402,7 \text{ кг/м}^3$, если удельная поверхность частиц $S_{\text{уд}} = 2,7 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$, плотность частиц гидрозоля $2,2 \text{ г/см}^3$.

$$\text{Решение: } \pi = \nu kT = \frac{\nu}{N_a} RT; \quad \nu = \frac{c}{m}; \quad m = V \cdot \rho,$$

где ν – число частиц в единице объема (число частиц/ м^3); N_a – число Авогадро; k – постоянная Больцмана, c – массовая концентрация (кг/м^3); m – масса одной частицы; V – объем одной частицы (м^3); ρ – плотность частицы (кг/м^3).

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho; \quad S_{\text{уд}} = \frac{3}{r\rho}; \quad r = \frac{3}{S_{\text{уд}}\rho}; \quad [r] = \left[\frac{\text{кг} \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{кг}} \right] = \text{м};$$

$$m = \frac{4\pi 27\rho}{3S_{\text{уд}}^3\rho^3} = \frac{36\pi}{S_{\text{уд}}^3\rho^2}; \quad \pi = \frac{c}{36\pi} S_{\text{уд}}^3 \rho^2 kT.$$

$$\pi = \frac{402,7}{36 \cdot 3,14} \cdot 2,7^3 \cdot 10^{15} \cdot 2200^2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 = 1372 \text{ Па}.$$

10.2. Поверхностные явления в дисперсных системах

1. Роль поверхностных явлений в дисперсных системах. Поверхностная энергия (G^S) и факторы, влияющие на ее величину.

2. Адсорбция. Основные понятия: адсорбция, адсорбент, адсорбат, количественная характеристика адсорбции, теплота адсорбции. Классификации адсорбции: по агрегатному состоянию соприкасающихся фаз, по природе сил, действующих между адсорбатом и адсорбентом. Критерии физической и химической адсорбции. Природа адсорбционных сил.

3. Адсорбция на границе газ – твердое тело.

- Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Основные положения теории, физический смысл постоянных, анализ уравнения. Проверка теории Ленгмюра по критериям Брунауэра.

- Теория полимолекулярной адсорбции Поляни. Основные положения. Адсорбционный потенциал, адсорбционный объем и способы их расчета. Характеристическая кривая и ее свойства. Проверка теории по критериям Брунауэра.

- Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ. Основные положения. Модель адсорбционного слоя по БЭТ. Физический смысл постоянных. Определение удельной поверхности. Применение уравнения БЭТ для описания изотерм адсорбции различных типов. Проверка теории по критериям Брунауэра.

- Капиллярные явления и капиллярная конденсация. Классификация адсорбентов по размерам пор. Внутреннее давление и кривизна поверхности. Уравнение Томсона–Кельвина и его анализ. Влияние кривизны поверхности на давление насыщенного пара над ней. Причины возникновения и особенности капиллярной конденсации. Причины появления петли гистерезиса на изотермах адсорбции и десорбции.

4. Адсорбция на границе раздела газ – жидкость.

- Термодинамика поверхностного слоя. Поверхностные избытки Гиббса. Фундаментальное уравнение Гиббса для поверхностного слоя. Поверхностное натяжение и его физический смысл. Методы измерения поверхностного натяжения.

- Адсорбционное уравнение Гиббса. Поверхностно-активные (ПАВ) и поверхностно-инактивные вещества и их свойства. Изотермы поверхностного натяжения и изотермы адсорбции для ПАВ и поверхностно-инактивных веществ. Расчет величины адсорбции по изотерме поверхностного натяжения. Поверхностная актив-

ность. Строение поверхностного слоя ПАВ на границе газ – жидкость и расчет с помощью уравнения Ленгмюра осевой длины и поперечного сечения молекулы ПАВ.

- Уравнение Шишковского, физический смысл постоянных; связь уравнения Шишковского с уравнениями Ленгмюра и Гиббса.

- Влияние строения ПАВ на поверхностную активность, правило Траубе–Дюкло и границы его применимости.

- Поверхностные пленки, экспериментальные методы изучения пленок на границе газ – жидкость, практическое значение пленок.

5. Адсорбция на границе раздела твердое тело – раствор.

- Молекулярная адсорбция из растворов.

- Основные типы изотерм адсорбции для разбавленных растворов, уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха.

- Адсорбция из бинарных растворов, уравнение Гиббса, изотермы адсорбции Шаю. Адсорбционная азеотропия.

- Основные особенности молекулярной адсорбции из растворов: скорость адсорбции, влияние температуры, правило уравнивания полярностей Ребиндера, правило Траубе.

6. Адгезия, когезия, смачивание.

10.2.1. Примеры решения задач

Пример 1.

Определите энергию Гиббса поверхности (G^S) каплей водяного тумана массой $m = 4$ г при 293 К, если поверхностное натяжение воды $\sigma = 72,7 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², плотность воды $\rho = 0,998$ г/см³, дисперсность частиц $D = 50$ мкм⁻¹.

Решение. Поверхностная энергия Гиббса рассчитывается по уравнению $G^S = \sigma \cdot S_{\text{общ}}$.

Принимая, что капли тумана имеют форму шара, получим

$$S_{\text{шара}} = 4\pi r^2; \quad V_{\text{шара}} = 4/3\pi r^3; \quad \text{отсюда} \quad \frac{S_{\text{шара}}}{V_{\text{шара}}} = \frac{3}{r}.$$

Дисперсность частиц связана с диаметром следующим соотношением: $D = \frac{1}{d}$.

Так как $r = \frac{d}{2} = \frac{1}{2D}$, то $\frac{s_{\text{шара}}}{V_{\text{шара}}} = 6D$.

Отсюда $s_{\text{шара}} = 6DV_{\text{шара}}$, значит, $s_{\text{общ}} = 6DV_{\text{общ}} = 6D\frac{m}{\rho}$.

Поверхностная энергия частиц

$$G^S = 6\sigma D \frac{m}{\rho};$$

$$G^S = 6 \cdot 72,7 \cdot 10^{-3} 50 \cdot 10^6 \frac{4}{0,998 \cdot 10^6} = 87,41 \text{ Дж};$$

$$[G^S] = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \cdot \text{м}^{-1} \frac{\text{г}}{\text{г/м}^3} \right] = \text{Дж}.$$

Пример 2.

Рассчитайте полную поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола с дисперсностью 3 мкм^{-1} при температуре 313 К. Плотность бензола $0,858 \text{ г/см}^3$; межфазное поверхностное натяжение $26,13 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, а температурный коэффициент поверхностного натяжения равен $-0,13 \text{ МДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$.

Решение. Полная поверхностная энергия U^S рассчитывается по уравнению Гиббса–Гельмгольца, которое для границы раздела фаз имеет вид

$$U^S = \left[\sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right) \right] \cdot s.$$

Поверхность s капель бензола определяется соотношением

$$s = 6D \frac{m}{\rho} \text{ и составляет } S = \frac{6 \cdot 3 \cdot 10^6 \cdot 5 \cdot 0,55}{0,858 \cdot 10^6} = 57,7 \text{ м}^2.$$

Отсюда $U^S = [26,13 \cdot 10^{-3} - (-0,13 \cdot 10^{-3}) \cdot 313] \cdot 57,7 = 3,85 \text{ Дж}.$

Пример 3

Пользуясь графическим методом, найдите поверхностную активность масляной кислоты на границе водного раствора с воздухом при 293 К по следующим экспериментальным данным:

$C, \text{ кмоль/м}^3$	0,00	0,021	0,050	0,104	0,246
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Па}$	72,53	68,12	63,53	58,60	50,30

Рассчитайте площадку, занимаемую одной молекулой масляной кислоты.

Решение. Поверхностная активность g численно равна производной $d\sigma/dc$, взятой с обратным знаком, при стремлении концентрации к нулю:

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}.$$

Поверхностная активность графически определяется как тангенс угла наклона касательной, проведенной к изотерме поверхностного натяжения в точке ее пересечения с осью ординат, взятый с обратным знаком (рис. 10.1).

Площадку, занимаемую одной молекулой масляной кислоты на границе раствора с воздухом, рассчитывают по формуле

$$A_0 = \frac{1}{\Gamma_m \cdot N_a},$$

где Γ_m – максимальная адсорбция; N_a – число Авогадро.

Γ_m рассчитывается по уравнению Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{Kc}{1 + Kc}.$$

Для этого уравнение Ленгмюра преобразуется в линейную форму в виде $\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m \cdot K} + \frac{c}{\Gamma_m}$. Для построения изотермы адсорбции и расчета Γ_m находим следующие величины:

$Z = -c \frac{d\sigma}{dc}$ – отрезок, отсекаемый на оси σ касательной к изотерме поверхностного натяжения при определенном значении c (рис. 10.1).

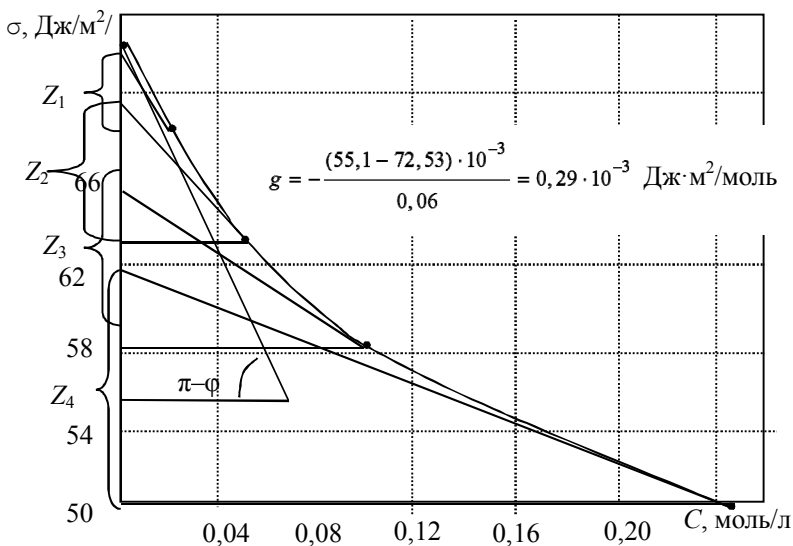


Рис. 10.1. Изотерма поверхностного натяжения на границе раствор масляной кислоты – воздух

$\Gamma = \frac{Z}{RT}$ – величина адсорбции масляной кислоты при определенном значении c ; c/Γ – отношение концентрации масляной кислоты к величине адсорбции при данной концентрации. Расчетные данные заносим в табл. 10.1.

Таблица 10.1

Данные для построения изотерм адсорбции

c , кмоль/м ³	0,021	0,05	0,104	0,246
$Z \cdot 10^3$, Дж/м ²	3,9	6,5	9,0	11,6
$\Gamma \cdot 10^3$, кмоль/м ²	1,6	2,7	3,7	4,8
$c/\Gamma \cdot 10^{-7}$, м ⁻¹	1,3	1,8	2,8	5,8

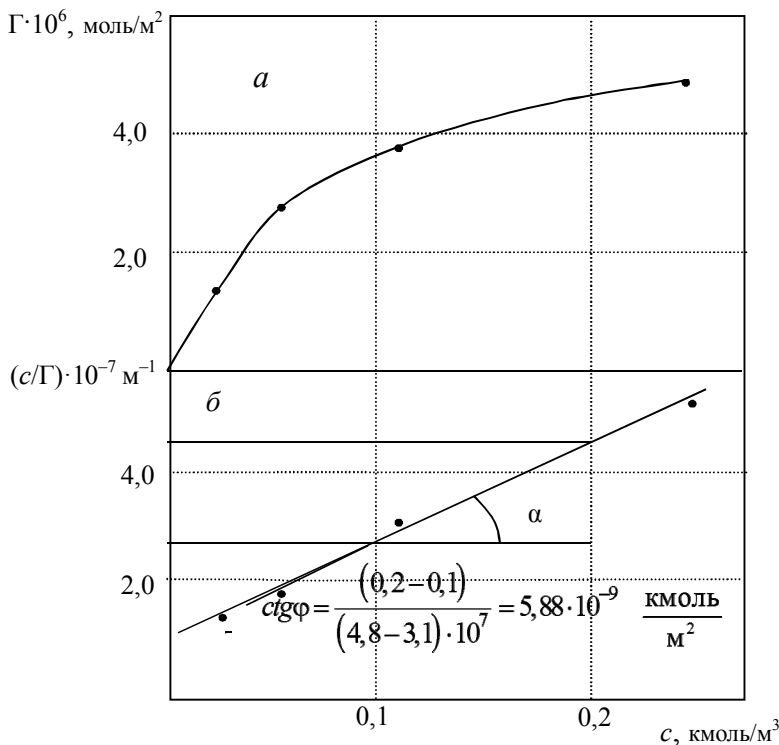


Рис. 10.2. Изотерма адсорбции масляной кислоты на границе с воздухом (а); изотерма адсорбции масляной кислоты в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра (б)

По данным, представленным в табл. 10.1, строим изотерму адсорбции $\Gamma = f(c)$ (рис. 10.2, а). Построив графическую зависимость $c/\Gamma = f(c)$ (рис. 10.2, б), находим $\Gamma_m = \text{ctg } \alpha$.

10.3. Электрические свойства дисперсных систем

1. Электрокинетические свойства дисперсных систем: электрофорез, электроосмос, потенциал течения, потенциал оседания.

2. Причины возникновения двойного электрического слоя (ДЭС). Экспериментальные данные, полученные при изучении электрокинетических явлений: электрический потенциал поверхности относительно жидкой дисперсионной среды (термодинамический потенциал), электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) и соотношения между ними.

3. Теории строения ДЭС.

- Теория Гельмгольца–Перрена. Строение ДЭС, соотношение между электрическим потенциалом поверхности (ϕ_0) и электрокинетическим потенциалом (ζ). Противоречия теории.

- Теория Гуи–Чепмена. Задачи и основные положения теории. Строение ДЭС по теории Гуи–Чепмена. Сопоставление емкости ДЭС, рассчитанной по теории Гуи–Чепмена и экспериментальным данным. Эффективная толщина ДЭС, физический смысл этой величины и факторы, влияющие на нее.

Ограничения теории Гуи–Чепмена.

- Теория Штерна. Основные положения теории, адсорбционный потенциал, строение двойного электрического слоя по Штерну. Расчет поверхностной плотности заряда.

4. Современное состояние теории строения ДЭС.

5. Влияние электролитов на двойной электрический слой.

6. Определение электрокинетического потенциала из скорости электрофореза и электроосмоса.

7. Практическое значение электрокинетических явлений.

10.3.1. Примеры решения задач

Пример 1.

Рассчитайте ζ -потенциал частиц кварцевого стекла, если скорость передвижения этих частиц в водном растворе NaCl равна 2,2 мкм/с при постоянной напряженности электрического поля 100 В/м. Вязкость раствора NaCl $1,14 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 82, температура 298 К.

Решение. Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) рассчитывается по уравнению Гельмгольца–Смолуховского, которое в применении к электрофорезу имеет вид

$$\xi = \frac{\eta U_0}{\varepsilon \varepsilon_0 H},$$

где η – вязкость раствора, Па·с; U – линейная скорость движения частиц фазы, м/с; H – напряженность электрического поля, В/м; ε – диэлектрическая проницаемость, ε_0 – электрическая постоянная ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

Подставляя значения всех величин в СИ, получим:

$$\xi = \frac{2,2 \cdot 10^{-6} \cdot 1,14 \cdot 10^{-3}}{82 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 100} = 0,03456 \text{ В} = 34,6 \text{ мВ}.$$

Пример 2.

Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц корунда в водном растворе по следующим данным: скорость электроосмоса через корундовую мембрану 0,02 мл/с, удельная электрическая проводимость раствора $1,2 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹, поверхностная проводимость $2 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹, вязкость раствора $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, сила тока при осмосе $1,5 \cdot 10^{-2}$ А, относительная диэлектрическая проницаемость 80,1.

Решение. Уравнение Гельмгольца–Смолуховского для электроосмоса имеет вид:

$$\delta = \frac{V \eta \chi}{I \varepsilon \varepsilon_0},$$

где V – объемная скорость течения жидкости (м³/с); χ – удельная электрическая проводимость, равная сумме объемной и поверхностной проводимости ($\chi = \chi_v + \chi_s$) (См·м⁻¹); I – сила тока (А).

$$\zeta = \frac{0,02 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot (1,2 + 2,0) \cdot 10^{-2}}{1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 80,1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} = 0,06 \text{ В} = 60 \text{ мВ}.$$

Пример 3.

Водный раствор NaCl под давлением $4,9 \cdot 10^4$ Па проходит через кварцевую мембрану. Вычислите потенциал течения на границе мембрана – раствор, если ζ -потенциал равен 0,04 В, удельная элек-

трическая проводимость среды $1 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹, вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 80,1.

Решение. Зависимость потенциала течения от приложенного давления и свойств дисперсной системы выражается соотношением

$$U = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta P}{\eta \chi},$$

$$U = \frac{80,1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 0,04 \cdot 4,9 \cdot 10^4}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-2}} = 138,9 \cdot 10^{-3} \text{ В} = 139 \text{ мВ}.$$

10.4. Устойчивость и коагуляция лиофобных золей

1. Специфические особенности дисперсных систем. Избыточная поверхностная энергия (G^s) и пути ее уменьшения. Устойчивость дисперсных систем.

2. Леофильные системы. Условие самопроизвольного диспергирования. Критерий Щукина–Ребиндера. Критические эмульсии как леофильные системы, мицеллообразующие ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Определение ККМ. Солюбилизация.

3. Леофобные системы.

- Устойчивость леофобных систем. Агрегативная и кинетическая устойчивость. Способы укрупнения частиц дисперсной фазы: изотермическая перегонка и агрегация частиц.

- Факторы, влияющие на устойчивость леофобных систем. Влияние электролитов на устойчивость. Особенности электролитной коагуляции, правило Шульце–Гарди.

- Теория коагуляции леофобных золей электролитами. Задачи теории коагуляции.

1) Теория коагуляции ДЛФО. Расклинивающее давление и его составляющие: молекулярная (Π_m), электростатическая (Π_e), структурная ($\Pi_{стр}$) и адсорбционная (Π_a). Краткая характеристика каждой составляющей.

2) Электростатическая составляющая расклинивающего давления. Энергия отталкивания частиц. Факторы, влияющие на энергию отталкивания.

3) Энергия притяжения между частицами. Дисперсионные силы. Особенности дисперсионного взаимодействия.

4) Общие уравнения ДЛФО. Формы результирующих кривых.

5) Концентрационный тип коагуляции. Влияние заряда коагулирующего иона на порог коагуляции. Закон Дерягина–Ландау.

6) Нейтрализационный тип коагуляции. Влияние заряда коагулирующего иона на порог коагуляции. Критерий Эйлера–Корфа.

- Адсорбционно-сольватный барьер.
- Обратимость коагуляции. Пептизация.

10.4.1. Примеры решения задач

Пример 1

Какой объем раствора электролита $K_2Cr_2O_7$ нужно добавить к $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ золя Al_2O_3 , чтобы вызвать его коагуляцию? Концентрация электролита $0,015 \text{ кмоль/м}^3$, порог коагуляции равен $6,3 \times 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3$.

Решение. Порог коагуляции ($c_{кр}$) – это минимальная концентрация электролита, при которой в дисперсной системе начинается коагуляция; рассчитывается по формуле

$$c_{кр} = \frac{c_1 \cdot V_1}{V}, \quad c_{кр} = \frac{c_1 \cdot V_1}{(V_1 + V_2)},$$

где c_1 – концентрация электролита; V_1 – наименьший объем электролита, достаточный для коагуляции данного объема золя; V_2 – объем золя; V – объем смеси ($V_1 + V_2$).

$$V_1 = \frac{c_{кр} \cdot V_2}{c_1 - c_{кр}},$$

$$V_1 = \frac{6,3 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{0,015 - 0,00063} = 43,84 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 = 43,8 \text{ мл.}$$

Пример 2.

Определить знак заряда коллоидных частиц и порог коагуляции электролитов, если для того, чтобы вызвать коагуляцию $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ золя $\text{Al}(\text{OH})_3$, был израсходован следующий объем растворов электролитов указанной концентрации:

Электролит	KNO_3	K_2CrO_4	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
$V \cdot 10^6, \text{ м}^3$	13,3	3,4	0,074
$C, \text{ кмоль/м}^3$	0,45	0,028	0,054

Решение:

$$c_{\text{кр}}(\text{KNO}_3) = \frac{0,45 \cdot 13,3 \cdot 10^{-6}}{13,3 \cdot 10^{-6} + 10 \cdot 10^{-6}} = 0,257 \text{ кмоль/м}^3,$$

$$c_{\text{кр}}(\text{K}_2\text{CrO}_4) = \frac{0,028 \cdot 3,4 \cdot 10^{-6}}{3,4 \cdot 10^{-6} + 10 \cdot 10^{-6}} = 0,007 \text{ кмоль/м}^3,$$

$$c_{\text{кр}}(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = \frac{0,054 \cdot 0,074 \cdot 10^{-6}}{0,074 \cdot 10^{-6} + 10 \cdot 10^{-6}} = 3,97 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3.$$

В ряду указанных электролитов увеличивается заряд аниона, при этом уменьшается порог коагуляции. Значит, в соответствии с правилом Шульце–Гарди коагулирующее действие оказывает анион, частицы золя $\text{Al}(\text{OH})_3$ заряжены положительно.

10.5. Лиофобные дисперсные системы различной природы: аэрозоли, пены, суспензии, эмульсии

1. Аэрозоли. Что является дисперсной фазой и дисперсионной средой в таких системах? Классификация аэрозолей. Как образуются аэрозоли? Чем обусловлены лиофобность и агрегативная неустойчивость аэрозолей? Специфические свойства аэрозолей. Что такое число Кнудсена? С какой особенностью аэрозолей оно связано? Каково его значение для аэрозольных систем с разными размерами частиц дисперсной фазы? Методы разрушения аэрозолей. Аэрозоли в природе, промышленности, в повседневной жизни.

2. Пены. Дисперсная фаза и дисперсионная среда в пенах. Что такое кратность пены? Какие значения она принимает и о чем сви-

детельствует? Как устроены ячейки пены? Каналы Гиббса–Плато в пенах с разной кратностью. От чего зависит качество пены? Пенные пленки. Методы получения и разрушения пены. Использование пен в различных областях.

3. Суспензии. В чем заключается отличие суспензий от коллоидных систем? Чем обусловлена агрегативная устойчивость суспензий? Броуновское движение, осмотическое давление в суспензиях. Коагуляция и флокуляция в суспензиях. Использование суспензий в химической промышленности, строительном деле, в быту.

4. Эмульсии. Какие системы называются эмульсиями? Место эмульсий среди дисперсных гетерогенных систем. По каким признакам классифицируются эмульсии? Типы эмульсий. Как можно определить тип эмульсии? Обращение фаз эмульсий? Особенности лиофобных эмульсий. Методы получения эмульсий. Какие вещества используются для получения устойчивых эмульсий? Почему эмульсия без эмульгатора неустойчива? Приведите примеры эмульгаторов. Каков механизм действия эмульгатора? Методы разрушения эмульсий. Применение (использование) эмульсий в жизнедеятельности человека.

10.6. Реологические и структурно-механические свойства дисперсных систем

1. Физико-химическая механика как наука о механическом поведении дисперсных систем. Объекты и методы исследования этой науки.

- Описание поведения систем с точки зрения реологии. Напряжение сдвига, его составляющие: нормальная и тангенциальная. Относительная деформация сдвига.

- Простейшие модели механического поведения систем:

- а) упругое поведение (идеально упругое тело), закон Гука;
- б) вязкое поведение (идеально вязкое тело), закон Ньютона;
- в) пластичность (идеально пластическое тело Кулона).

- Реологические модели дисперсных систем (модель Максвелла, модель Кельвина, модель Бингама).

2. Структурообразование в дисперсных системах.

● Свободнодисперсные и связнодисперсные системы, структурированные жидкости.

● Коагуляционные и фазовые контакты в дисперсных системах.

● Коагуляционные (тиксотропно-обратимые) структуры и конденсационно-кристаллизационные структуры (с фазовыми контактами), их свойства.

3. Вязкость систем, коэффициент вязкости, единицы измерения. Методы измерения вязкости.

● Ньютоновские (нормальные) и неньютоновские (аномальные) жидкости. Их кривые течения.

● Вязкость дисперсных систем. Эффективная вязкость.

● Структурная вязкость. Уравнение Бингама.

● Зависимость вязкости дисперсных систем от концентрации дисперсной фазы. Уравнение Эйнштейна.

4. Структурно-механические свойства твердых тел. Взаимодействие со средой сплошных твердых тел. Адсорбционное понижение прочности (эффект Ребиндера).

Глава 11. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задание 1.

1. Назовите основные особенности (признаки) дисперсных систем.

2. Каковы причины возникновения двойного электрического слоя?

3. Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой капли объемом $3,5 \text{ см}^3$. Определите, на сколько уменьшилась поверхностная энергия ртути, если дисперсность аэрозоля составляла 10 мкм^{-1} . Поверхностное натяжение ртути примите равным $0,475 \text{ Дж/м}^2$.

(99,75 Дж)

4. Рассчитайте радиус частиц гидрозоля золота, если после установления седиментационно-диффузионного равновесия при 293 К на высоте $h = 8,56 \text{ см}$ концентрация частиц изменилась в 2,5 раза. Плотность золота $\rho = 19,3 \text{ г/см}^3$, плотность воды $\rho_0 = 1,0 \text{ г/см}^3$.

($3,9 \cdot 10^{-9} \text{ м}$)

5. Для частицы радиусом $27 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ величина среднего смещения составляет $1 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Какое смещение будет иметь частица радиусом в $52 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, находящаяся в той же среде и при той же температуре?

($0,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}$)

6. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц бентонитовой глины по результатам электрофореза при следующих условиях: расстояние между электродами 25 см, напряжение 100 В, за 15 мин частицы перемещаются на 6 мм к аноду, относительная диэлектрическая проницаемость среды 78,2 (при 298 К), вязкость среды $8,94 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

(21 мВ)

7. Удельная поверхность непористой сажи равна $73,7 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой бензола в плотном монослое, исходя из данных об адсорбции бензола на этом адсорбенте при 293 К:

$P, \text{ Па}$	1, 03	1, 29	1, 74	2, 50	6, 67
$\alpha \cdot 10^2, \text{ моль/кг}$	1, 57	1, 94	2, 55	3, 51	7, 58

Предполагается, что изотерма адсорбции описывается уравнением Ленгмюра.

$$(0,51 \text{ нм}^2)$$

8. Для коагуляции $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ золя AgI требуется $0,45 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Концентрация электролита равна $0,05 \text{ кмоль/м}^3$. Найдите порог коагуляции золя.

$$(2,15 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3)$$

Задание 2.

1. Классификация дисперсных систем.

2. Каково строение мицеллы? Приведите примеры.

3. Вычислите величину среднего смещения частицы гидрозоля Ag за 10 с, если радиус частицы $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$, вязкость среды $0,01 \text{ пуаз}$ и температура 20°C . Каков коэффициент диффузии частиц в этом гидрозоле?

$$(9,26 \cdot 10^{-6} \text{ м}; 4,29 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с})$$

4. Для гидрозоля Al_2O_3 рассчитайте высоту, на которой концентрация частиц уменьшится в 2,7 раза. Дисперсность фазы гидрозоля составляет 10^9 м^{-1} , плотность Al_2O_3 4 г/см^3 , плотность дисперсионной среды 1 г/см^3 , температура 293 К . Частицы сферические.

$$(1,2 \text{ м})$$

5. Определите поверхностное натяжение бензола при 293, 313 и 343 К. Примите, что полная поверхностная энергия не зависит от температуры и для бензола равна $61,9 \text{ мДж/м}^2$. Температурный коэффициент для поверхностного натяжения равен $-0,13 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К})$.

$$(23,8 \cdot 10^{-3}; 21,2 \cdot 10^{-3} \text{ и } 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2)$$

6. Частицы аэросила SiO_2 в водной среде при $\text{pH} = 6,2$ имеют электрокинетический потенциал, равный $-34,7 \cdot 10^{-3} \text{ В}$. На какое расстояние и к какому электроду сместятся частицы за 30 мин, если напряжение в приборе для электрофореза 110 В , расстояние между электродами 25 см , относительная диэлектрическая проницаемость среды $80,1$, вязкость $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$?

$$(1,95 \cdot 10^{-2} \text{ м})$$

7. Ниже приведены данные по адсорбции паров воды макропористым силикагелем при комнатной температуре:

$P \cdot 10^{-2}$, Па	3,04	4,68	7,72	11,69	14,03	17,77
A, моль/кг	4,44	6,22	9,22	11,67	13,22	14,89

Пользуясь уравнением Ленгмюра, определите предельную емкость монослоя ($A_{\max}$) силикагеля.

(30,3 моль/кг)

8. Какое количество раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ концентрации $0,01 \text{ кмоль/м}^3$ требуется для коагуляции $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ золя As_2O_3 ? Порог коагуляции $96 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3$.

(9,6 мл)

Задание 3.

1. Что такое поверхностное натяжение, в каких единицах оно измеряется? Какие методы используются для определения поверхностного натяжения жидкости и твердых тел?

2. Перечислите электрокинетические явления и объясните, чем они обусловлены.

3. Рассчитайте полную поверхностную энергию 6 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 40% (мас.) и дисперсностью 5 мкм^{-1} при температуре 303 К. Плотность бензола $0,858 \text{ г/см}^3$, межфазное поверхностное натяжение $26,13 \text{ мДж/м}^2$, а температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола равен $-0,13 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$.

(5,5 Дж)

4. При исследовании адсорбции уксусной кислоты на древесном угле из водных растворов объемом 200 мл получены результаты:

Масса угля, г	3,96	3,94	4,00	4,12	4,04	4,00
Начальная концентрация (c_0) кислоты, ммоль/л	503,0	252,2	26,0	62,8	31,4	15,7
Равновесная концентрация, C_p	434,0	202,0	89,9	34,7	11,3	3,33

Покажите, что эти данные удовлетворяют изотерме адсорбции Фрейндлиха. Рассчитайте константы этого уравнения.

$$(1/n = 0,35; \beta = 0,45)$$

5. Рассчитайте электрофоретическую скорость передвижения частиц золя сульфида мышьяка по следующим данным: ζ -потенциал частиц равен $-42,3$ мВ, расстояние между электродами $0,4$ м, внешняя разность потенциалов 149 В, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость $80,1$.

$$(10,5 \text{ мкм/с})$$

6. Порог коагуляции отрицательно заряженного гидрозоля As_2S_3 под действием KCl равен $4,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л. С помощью правил Шульце–Гарди и Дерягина–Ландау для этого золя рассчитайте пороги коагуляции, вызываемой следующими электролитами: K_2SO_4 , $MgCl_2$, $MgSO_4$, $AlCl_3$ и $Al_2(SO_4)_3$.

7. Вычислите средний диаметр частиц гидрозоля золота, если подсчет числа частиц в двух слоях, удаленных друг от друга на $0,1$ мм, дал в верхнем слое 408 частиц, а в нижнем 779 . Плотность золота $19,3 \text{ г/см}^3$, температура 19°C .

$$(6,5 \cdot 10^{-8} \text{ м})$$

8. Осмотическое давление гидрозоля золота с концентрацией 2 кг/м^3 при 253 К равно 374 Па. Рассчитайте коэффициент диффузии частиц в этих условиях, если плотность золота $19,3 \text{ г/см}^3$, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Форма частиц сферическая.

$$(3,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с})$$

Задание 4.

1. Охарактеризуйте известные Вам оптические методы исследования дисперсных систем.

2. Как зависит толщина двойного электрического слоя от концентрации электролита в растворе? Какое состояние дисперсной системы называется изоэлектрическим?

3. Для определения поверхностного натяжения воды взвешивают капли, отрывающиеся от капилляра, и измеряют диаметр шейки капли в момент ее отрыва. Оказалось, что масса 318 капель воды равна 5 г , а диаметр шейки капли $0,7 \text{ мм}$. Рассчитайте поверхностное натяжение воды.

$$(70,17 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2)$$

4. Рассчитайте величину ζ -потенциала на границе водный раствор KCl – мембрана из полистирола. В процессе электроосмоса объемная скорость равнялась $15 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$, сила тока $I = 7 \cdot 10^{-3} \text{ А}$, удельная электрическая проводимость среды $\chi = 9 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, вязкость $\eta = 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$, относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф}/\text{м}$.

(26,9 мВ)

5. Во сколько раз уменьшится порог коагуляции золя As_2S_3 , если для коагуляции $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ золя вместо NaCl использовать MgCl_2 и AlCl_3 ? Концентрация и объем растворов электролитов, необходимых для коагуляции, приведены в таблице. Каков заряд частиц золя?

Электролит	NaCl	MgCl_2	AlCl_3
$c, \text{ кмоль}/\text{м}^3$	0,5	0,0036	0,01
$V \cdot 10^6, \text{ м}^3$	1,2	0,4	0,1

(388,4; 541,4)

6. Имеются следующие данные по адсорбции СО на древесном угле при 273 К:

$P, \text{ мм рт.ст.}$	100	200	300	400	500	600	700
$a, \text{ ммоль}/\text{г}$	46,2	83,3	113,4	140,2	164,6	185,6	205,6

Проверьте, подчиняются ли эти данные уравнению Ленгмюра. Рассчитайте константы этого уравнения.

($\alpha_{\text{max}} = 454,5 \text{ ммоль}/\text{г}$, $b = 0,0012 \text{ мм рт.ст.}^{-1}$)

7. Рассчитайте время, за которое сферические частицы стекла оседают в воде на расстояние 1 см, если дисперсность частиц $0,1 \text{ мкм}^{-1}$, плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно равны 2,4 и $1,0 \text{ г}/\text{см}^3$. Вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

(131 с)

8. Пользуясь уравнением Релея, сравните интенсивности рассеянного дисперсной системой света при освещении синим светом ($\lambda_1 = 410 \text{ нм}$) и красным светом ($\lambda_2 = 630 \text{ нм}$). Интенсивности падающих монохроматических пучков света одинаковы.

(5,57)

Задание 5.

1. В чем суть метода пептизации? Какие условия необходимо соблюдать при этом?

2. Какие жидкости называются ньютоновскими? Запишите уравнение Ньютона для течения жидкостей. Объясните физический смысл входящих в него параметров.

3. Вычислите удельную поверхность 1 кг угольной пыли с диаметром частиц, равным $0,08 \cdot 10^{-3}$ м. Плотность угля $1,8 \text{ кг/м}^3$.
($4,17 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$)

4. Рассчитайте постоянные уравнения Ленгмюра адсорбции аргона на угле, если известны следующие данные:

$P \cdot 10^3, \text{ Па}$	2,5	3,43	7,42	13,10	17,20
$\alpha \cdot 10^4, \text{ моль/г}$	1,68	2,27	4,47	6,97	8,19

$$(a_{\max} = 23,66 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; b = 30,6 \text{ Па}^{-1})$$

5. Рассчитайте электрокинетический потенциал поверхности частиц бентонитовой глины по результатам электрофореза при следующих условиях: расстояние между электродами 25 см, напряжение 110 В, за 15 мин частицы перемещаются на 6 мм к аноду, относительная диэлектрическая проницаемость среды 78,2 (при 298 К), вязкость $8,94 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

$$(21,5 \text{ мВ})$$

6. Каков знак заряда частиц золя и какова концентрация электролитов, вызвавших коагуляцию $10 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ золя сульфида мышьяка, если при приливании ниже указанных объемов растворов электролитов их порог коагуляции следующий:

Электролит	KNO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
$V \cdot 10^6, \text{ м}^3$	65	17	0,8
$c_{\text{кр}}, \text{ кмоль/м}^3$	5,17	0,85	0,0065

$$(0,795; 0,5; 0,0812 \text{ кмоль/м}^3)$$

7. Вычислите радиус частицы золя золота, если за 1 мин частица переместилась на $10,65 \cdot 10^{-6}$ м. Температура опыта 393 К, вязкость среды $0,0105 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

$$(2,9 \cdot 10^{-8} \text{ м})$$

8. Рассчитайте, на какой высоте от дна сосуда при установившемся равновесии концентрация гидрозоль сульфида мышьяка уменьшится вдвое, если средний диаметр частиц $1 \cdot 10^{-8}$ м, плотность частиц $1,9 \text{ г/см}^3$, плотность среды 1 г/см^3 . Температура 290 К .

(5,89 м)

Задание 6.

1. Как протекает коагуляция лиофобных золь смесями электролитов? Какие при этом возможны типы взаимодействия между электролитами?

2. Что называется термодинамическим и электрокинетическим потенциалами? В чем их различие? От каких факторов они зависят?

3. Гидрозоль золота состоит из частиц диаметром $2 \cdot 10^{-7}$ см и находится при температуре 27°C . На какой высоте от дна число частиц в золе уменьшится в 2 раза? Плотности золя и частиц золота соответственно равны 1 и $19,3 \text{ г/см}^3$.

(3,82 м)

4. Вязкость глицерина при 67°C равна $0,001 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Какова величина среднего смещения частицы глицерозоля радиусом 100 мкм в течение 10 с , и чему равен коэффициент диффузии золя при этой температуре?

($0,7 \cdot 10^{-7} \text{ м}$; $2,5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$)

5. При исследовании поверхностной активности растворов уксусной кислоты при 293 К получены следующие результаты:

Концентрация кислоты c , моль/л	0,00	0,01	0,10	0,50	1,00
Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	73,26	70,02	66,88	61,66	57,22

Постройте изотерму адсорбции и проверьте подчиняемость ее уравнению Ленгмюра. Рассчитайте коэффициенты уравнения Ленгмюра.

($\Gamma_{\max} = 21 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$; $K = 0,79 \text{ м}^2/\text{моль}$)

6. Во сколько раз поверхностная энергия золя серебра, имеющего частицы кубической формы с длиной ребра $2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, меньше,

чем у золя серебра с частицами с длиной ребра $8 \cdot 10^{-8}$ м? В 1 л воды диспергировано одно и то же количество серебра – 1 см^3 .

(2,5 раза)

7. Запишите строение мицеллы гидрозоля бромида серебра, полученного при взаимодействии разбавленного раствора азотнокислого серебра с избытком KBr. Как изменится строение мицеллы, если этот гидрозоль получить при взаимодействии сильно разбавленного раствора KBr с избытком AgNO_3 ?

8. Рассчитайте ζ -потенциал для суспензии кварца в воде. При электрофорезе частицы перемещаются к аноду; смещение границы составило $5 \cdot 10^{-4}$ м за 180 с; градиент напряжения внешнего поля $H = 100 \text{ В/м}$; диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$; электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$; вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

(38,75 мВ)

Задание 7.

1. Чем обусловлено светорассеяние в дисперсных системах? От каких параметров зависит светорассеяние и как?

2. Как определить константы в уравнении Ленгмюра? Какие термодинамические и геометрические характеристики можно рассчитать, зная эти константы?

3. Определите поверхностную энергию (G^S) каплей водяного тумана массой 10 г при 298 К, если поверхностное натяжение воды $72,35 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, плотность воды $1,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, радиус каплей $2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.

(109 Дж)

4. Рассчитайте электрофоретическую скорость передвижения частиц золя As_2S_3 по следующим данным: $\zeta = -42,3 \text{ мВ}$, расстояние между электродами 0,4 м, внешняя разность потенциалов 149 В, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1.

($1,1 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$)

5. При исследовании адсорбции нормального бутилового спирта из водных растворов различной концентрации получены следующие результаты:

c , моль/л	0,031	0,062	0,125	0,250	0,500
$\Gamma \cdot 10^6$, моль/м ²	2,05	3,42	4,52	5,26	0,03

Рассчитайте площадь, занимаемую одной молекулой бутилового спирта в насыщенном монослое.

(0,24 нм²)

6. Рассчитайте отношение осмотических давлений двух гидрозолей (частицы сферические) при следующих условиях:

1) одинаковая массовая концентрация, но различная дисперсность частиц: $40 \cdot 10^6$ и $20 \cdot 10^6$ м⁻¹;

2) одинаковая дисперсность, но различная концентрация: 7 и 3,5 г/л.

(1/8; 1/5)

7. Золь гидроксида железа (3) получен при добавлении к 85 мл кипящей дистиллированной воды 15 мл 2% раствора FeCl₃. Напишите формулу мицеллы золя Fe(OH)₃, учитывая, что при образовании частиц гидроксида железа (3) в растворе присутствуют ионы Fe⁺³, Cl⁻. Как заряжены частицы золя? Проверьте правило Шульце–Гарди, если порог коагуляции, вызываемый KF, равен 0,02 моль/л, K₂SO₄ – $3,12 \cdot 10^4$ моль/л, K₃Fe(CN)₆ – $2,74 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

8. Коэффициент диффузии коллоидных частиц золота в воде при 298 К равен $2,7 \cdot 10^{-6}$ м²/сут. Определите дисперсность частиц гидрозоля золота. Вязкость воды при 298 К равна $8,94 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

($6,4 \cdot 10^8$ м⁻¹)

Задание 8.

1. Какими свойствами обладают ПАВ? Какое строение имеют молекулы ПАВ? Приведите примеры.

2. Методы получения дисперсных систем.

3. Определите энергию Гиббса поверхности 5 г тумана воды, если поверхностное натяжение каплей жидкости составляет $71,96 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а дисперсность частиц 60 мкм⁻¹. Плотность воды примите равной 0,997 г/см³.

(130 Дж)

4. Для гидрозоля золота рассчитайте высоту, на которой концентрация частиц уменьшится в 2,7 раза. Форма частиц сферическая,

дисперсность гидрозоля равна 10^9 м^{-1} , плотность золота $19,3 \text{ г/см}^3$, плотность дисперсионной среды 1 г/см^3 , температура 293 К .

(43,1 м)

5. При исследовании адсорбции стеариновой кислоты из ее растворов в н-гексане различных концентраций на порошке стали получены следующие результаты:

$c \cdot 10^5$, моль/л	1	2	4	7	10	15	20	25
$\alpha \cdot 10^3$, кг/кг	0,786	0,864	1	1,17	1,30	1,47	1,60	1,70

Рассчитайте удельную поверхность порошка стали, принимая площадь одной молекулы стеариновой кислоты в насыщенном монослое $0,20 \text{ нм}^2$.

(0,87 м²/г)

6. При исследовании коагуляции полистирольного латекса получены следующие значения порогов коагуляции:

Электролит	NaCl	CaCl ₂	AlCl ₃
Порог коагуляции, моль/л	0,47	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$

Рассчитайте соотношение порогов коагуляции и сопоставьте его с соотношением, полученным в соответствии с правилом Дерягина–Ландау.

7. Вычислите величину электрокинетического потенциала на границе кварцевое стекло – водный раствор хлорида калия. Если в процессе электроосмоса были получены следующие данные: сила тока $I = 4 \cdot 10^{-4} \text{ А}$, время переноса объема раствора, равного $V = 1 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$ составляет 12,4 с. Удельная электрическая проводимость среды $\kappa = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$. Относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ н·с/м}^2$.

(50,6 мВ)

8. Рассчитайте время, за которое сферические частицы стекла в воде оседают на расстояние 1 см, если дисперсность частиц $0,1 \text{ мкм}^{-1}$, плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно равны $2,4$ и $1,0 \text{ г/см}^3$.

(131 с)

Задание 9.

1. Укажите основные особенности адсорбции нелектролитов.
2. Какие составляющие расклинивающего давления рассматривает теория устойчивости ДЛФО? Приведите примеры потенциальных кривых взаимодействия между частицами для дисперсных систем с различной степенью устойчивости.
3. Длина волны красного света равна 760 нм, а синего света – 430 нм. В каком случае интенсивность рассеянного света будет больше и во сколько раз?

(9,75)

4. Число сферических частиц в определенном объеме гидрозоля золота, находящегося в равновесии в поле силы тяжести, равно 386. Чему равно число частиц в слое, лежащем на 0,1 мм выше, если частицы имеют средний радиус $6,6 \cdot 10^{-6}$ см, температура раствора 292 К, а плотность золота $19,3 \text{ г/см}^3$?

(198)

5. Осмотическое давление 0,1% раствора каучука в бензоле 400 Па при 292 К, плотность бензола $0,88 \text{ г/см}^3$. Чему равна молекулярная масса частиц каучука?

(5341 г/моль)

6. По экспериментальным данным адсорбции диоксида углерода на активированном угле вычислите константы уравнения Ленгмюра:

Равновесное давление $P \cdot 10^{-2}, \text{ Па}$	9,9	49,7	99,8	200,0	297,0	398,5
Адсорбция $\alpha \cdot 10^3, \text{ кг/кг}$	32,0	70,0	91,0	102,0	107,3	108,0

($a_{\max} = 0,129 \text{ кг/кг}$; $b = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-1}$)

7. Найдите величину ξ -потенциала коллоидных частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$, если при электрофорезе за 30 мин граница сместилась на 5,4 см, напряженность электрического поля $H = 8 \cdot 10^2 \text{ В/м}$. Относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ н·с/м}^2$.

(52 мВ)

8. При исследовании коагуляции полистирольного латекса получены следующие данные:

Электролит	NaCl	CaCl ₂	AlCl ₃
Порог коагуляции, моль/л	0,47	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$

Рассчитайте соотношение порогов коагуляции и проверьте правило Дерягина–Ландау.

Задание 10.

1. Чем вызвана необходимость очистки коллоидных систем?
2. Как классифицируются дисперсные системы по их реологическим свойствам?
3. Смещение частицы, находящейся в броуновском движении, в воздухе в 8 раз, а в водороде в 15 раз больше, чем в воде. Приняв вязкость воды, равной 0,01 Па·с, определите вязкость воздуха и водорода.

$$(1,56 \cdot 10^{-4}; 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с})$$

4. На основании следующих данных об адсорбции аргона на слюде при 90 К определите постоянные уравнения Ленгмюра графическим методом:

P, Па	373	453	680	813	1266	1733	4532
α , см ³ /г	11,8	13,5	17,3	19,1	23,0	26,0	32,7

$$(\alpha_{\max} = 39,4 \text{ см}^3/\text{г}; b = 0,0013 \text{ Па}^{-1})$$

5. Определите поверхностную энергию Гиббса капле водяного тумана массой 5 г при 293 К, если поверхностное натяжение воды равно $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$, плотность воды $0,998 \text{ г}/\text{см}^3$, дисперсность частиц $D = 50 \text{ мкм}^{-1}$.

$$(109 \text{ Дж})$$

6. Вычислите электрокинетический потенциал золя свинца в метиловом спирте, если за 100 мин уровень раствора переместился на 0,011 см, а напряженность поля 50 В/м. Вязкость золя 0,00612 пуаз, диэлектрическая постоянная среды 34.

$$(74 \text{ мВ})$$

7. Золь ртути состоит из шариков диаметром $1 \cdot 10^{-8}$ м. Чему равна суммарная поверхность и поверхностная энергия частиц, образующихся из 1 г ртути? Плотность ртути $13,56 \cdot 10^3$ кг/м³, поверхностное натяжение ртути $0,475$ Дж/м².

(21 Дж)

8. Какой объем раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ концентрации $0,01$ моль/л требуется для коагуляции 10^{-3} м³ золя As_2O_3 ? Порог коагуляции равен $96 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

($10 \cdot 10^{-6}$ м³)

Задание 11.

1. Укажите возможные причины возникновения двойного электрического слоя на межфазной поверхности. Приведите примеры.

2. Как рассчитать толщину адсорбционного слоя и «посадочную» площадку молекул ПАВ, зная зависимость поверхностного натяжения от состава раствора.

3. Во сколько раз увеличится избыточная поверхностная энергия системы при пептизации 1 см^3 геля $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если при этом радиус частиц уменьшается от 1 мкм до 1 нм ?

(1 000 раз)

4. По экспериментальным данным постройте изотерму адсорбции углекислого газа на цеолите при 293 К и с помощью графического метода определите константы уравнения Ленгмюра:

$P \cdot 10^{-2}, \text{ Па}$	1,0	5,0	30,0	30,0	75,0	100	200
$a \cdot 10^3, \text{ кг/кг}$	35,0	86,0	112,0	152,0	174,0	178,0	188,0

($a_{\text{max}} = 189 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}$; $b = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}^{-1}$)

5. Приняв, что золь ртути состоит из шариков диаметром $6 \cdot 10^{-9}$ м, вычислите, на каком расстоянии от дна сосуда концентрация частиц уменьшится вдвое, если плотность ртути $13,6 \text{ г/см}^3$, температура 290 К . Плотность дисперсионной среды примите равной 1 г/см^3 .

(0,25 м)

6. За время $8,8 \text{ с}$ для частицы диаметром 54 мкм величина среднего смещения $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, а для частицы диаметром 104 мкм

смещение равно $4,5 \cdot 10^{-4}$ см. В каком золе и во сколько раз коэффициент диффузии больше?

(3)

7. Рассчитайте электрокинетический потенциал по экспериментальным данным электрофореза золя гидроксида кремния в растворах $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$:

$c_{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}$, ммоль/л	0	1	3,6	15,0
Электрофоретическая подвижность $U \cdot 10^9$, м ² /с·В	25	19	11	6,5

(0,0353; 0,0268; 0,0092 В)

8. Какой объем электролита $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ необходимо добавить к $1 \cdot 10^{-3}$ м³ золя Al_2O_3 , чтобы вызвать его коагуляцию? Концентрация электролита 0,01 кмоль/м³, порог коагуляции $c_{\text{кр}} = 0,63$ кмоль/м³.
($67 \cdot 10^{-6}$ м³)

Задание 12.

1. Какими величинами характеризуют степень раздробленности?

2. Что такое расклинивающее давление и каковы причины его возникновения? Перечислите составляющие расклинивающего давления.

3. По данным, представленным в таблице, рассчитайте значения адсорбции, постройте изотерму адсорбции и графически определите постоянные уравнения Ленгмюра.

$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,53	65,45	59,78	49,31	35,20
c , моль/л	0	0,0103	0,0206	0,0683	0,2049

($\Gamma_{\text{max}} = 7,75 \cdot 10^{-6}$ моль/м²; $K = 0,043$ м²/моль)

4. Определите радиус частиц гидрозоль золота, если после установления седиментационно-диффузионного равновесия при 293 К на высоте 8,56 см концентрация частиц изменяется в e раз. Плотность золота равна 19,3 г/см³, плотность воды 1 г/см³.
($4 \cdot 10^{-9}$ м)

5. Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой капли объемом 3 см^3 . Определите, на сколько уменьшилась поверхностная энергия ртути, дисперсность ртути составляла 8 мкм^{-1} . Поверхностное натяжение ртути примите равным $0,475 \text{ Дж/м}^2$.

(69,9 Дж)

6. Вычислите скорость электрофореза коллоидных частиц берлинской лазури в воде, если электрокинетический потенциал составляет $0,058 \text{ В}$, напряженность внешнего электрического поля $5 \cdot 10^{-2} \text{ В/м}$, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, относительная диэлектрическая проницаемость 81 , электрическая постоянная $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

($2,1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$)

7. При исследовании коагуляции $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ золя AgI были получены следующие экспериментальные данные:

Электролит	KNO_3	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{Al(NO}_3)_3$
Концентрация электролита $c \cdot 10^6$, моль/л	1	0,1	0,01
Объем электролита, $V \cdot 10^6$, м^3	1,5	0,5	0,2

Проверьте правило Шульце–Гарди.

8. Вычислите радиус частицы золя золота, если за 1 мин частица переместилась на $10,65 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Температура опыта 393 К , вязкость среды $0,0105 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

($2,16 \cdot 10^{-8} \text{ м}$)

Задание 13.

1. Как влияют неиндифферентные электролиты на двойной электрический слой? Какие специфические явления наблюдаются при этом?

2. Назовите два основных типа структур дисперсных систем (классификация Ребиндера). Как они образуются и чем отличаются их реологические характеристики? Приведите примеры.

3. Сравните светорассеяние эмульсий гексана в воде и нитробензола в воде при 293 К с одинаковыми радиусами и концентрациями частиц. Показатели преломления гексана, нитробензола и воды $1,38$; $1,55$; $1,333$.

(1/5)

4. Зо́ль содержит 1 мг Ag в 1 л и разбавлен в 100 раз. Общее число частиц в поле зрения ультрамикроскопа при подсчете оказалось равным 10. Площадь поля зрения $1 \cdot 10^4 \text{ см}^2$ и глубина пучка $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}$. Предполагая, что частицы серебра имеют сферическую форму, а плотность Ag $10,5 \text{ г/см}^3$, вычислите их средний радиус.

(6,1 мкм)

5. Во сколько раз удельная поверхность частиц зо́ля серебра, имеющего частицы кубической формы с длиной ребра $1 \cdot 10^{-8} \text{ м}$, больше, чем у зо́ля серебра с частицами с длиной ребра $5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$?

(5)

6. При изучении адсорбции аргона на коксе при 195 К получены данные:

$P, \text{ Па}$	723	1312	1717	2906	3932	10104
$a, \text{ см}^3/\text{г}$	10,2	14,7	17,3	23,7	28,4	50,1

Вычислите константы уравнения Фрейндлиха.

($1/n = 0,5$; $\beta = 0,025$)

7. При исследовании коагуляции полистирольного латекса получены следующие значения порогов коагуляции:

Электролит	NaCl	CaCl ₂	AlCl ₃
Порог коагуляции, моль/л	0,47	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$

Рассчитайте соотношения порогов коагуляции и сопоставьте его с соотношением, полученным в соответствии с правилом Дерягина–Ландау.

8. Частицы аэросила SiO₂ в водной среде при pH = 6,2 имеют электрокинетический потенциал, равный $-34,7 \cdot 10^{-3} \text{ В}$. На какое расстояние и к какому электроду сместятся частицы за 30 мин, если напряжение в приборе для электрофореза 110 В, расстояние между электродами 25 см, относительная диэлектрическая проницаемость среды 80,1, вязкость $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, электрическая постоянная $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

(0,4 м)

Задание 14.

1. Как влияют индифферентные электролиты на строение двойного электрического слоя?

2. Классификация лиофильных дисперсных систем.

3. Для гидрозоля золота рассчитайте высоту, на которой концентрация частиц уменьшится в 2,7 раза. Форма частиц сферическая, дисперсность фазы гидрозоля равна 10^9 м^{-1} , плотность дисперсионной среды 1 г/см^3 , плотность золота $19,3 \text{ г/см}^3$, температура 293 К .

(4,34 м)

4. Золь содержит 1 мг Ag в 1 л и разбавлен в 100 раз. Общее число частиц в поле зрения ультрамикроскопа при подсчете оказалось равным 10. Площадь поля зрения $1 \cdot 10^4 \text{ см}^2$ и глубина пучка $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}$. Предполагая, что частицы серебра имеют сферическую форму, а плотность Ag $10,5 \text{ г/см}^3$, вычислите их средний радиус.

(6,1 мкм)

5. Вычислите удельную поверхность 1 кг угольной пыли с диаметром частиц, равным $0,08 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Плотность угля $1,8 \text{ кг/м}^3$.

($4,16 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$)

6. Имеются следующие данные по адсорбции CO на древесном угле при 273 К :

P , мм рт.ст.	100	200	300	400	500	600	700
a , моль/г	46,2	83,3	113,4	140,2	164,6	185,6	205,6

Проверьте, подчиняются ли эти данные уравнению Ленгмюра. Рассчитайте константы этого уравнения.

($a_{\text{max}} = 454,5 \text{ ммоль/г}$, $b = 0,0012 \text{ мм рт. ст.}^{-1}$)

7. Рассчитайте электрокинетический потенциал поверхности частиц бентонитовой глины по результатам электрофореза при следующих условиях: расстояние между электродами 25 см , напряжение 110 В , за 15 мин частицы перемещаются на 6 мм к аноду, относительная диэлектрическая проницаемость среды $78,2$ (при 298 К), вязкость $8,94 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

(21,5 мВ)

8. Зо́ль гидрокси́да желе́за (3) получен при добавлении к 85 мл кипящей дистиллированной воды 15 мл 2%-ного раствора FeCl_3 . Напишите формулу мицелл зо́ля $\text{Fe}(\text{OH})_3$, учитывая, что при образовании частиц гидроксида железа (3) в растворе присутствуют ионы Fe^{+3} , Cl^- . Как заряжены частицы зо́ля? Проверьте правило Шульце–Гарди, если порог коагуляции, вызываемый KF , равен 0,02 моль/л, $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3,12 \cdot 10^4$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 - 2,74 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Задание 15.

1. Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза?

2. В каких случаях адсорбция газа на твердых адсорбентах осложняется капиллярной конденсацией?

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

(44,3 м²)

4. При адсорбции углекислого газа на активированном угле были получены следующие данные:

$P \cdot 10^2$, н/м ²	9,9	49,7	99,8	200
$a \cdot 10^3$, г/кг	32,0	70,0	91,0	102,0

Определите графически константы в уравнении Ленгмюра.

($a_{\text{max}} = 0,146$ кг/кг; $K = 2,63 \cdot 10^{-4}$ м²/н)

5. Найдите величину электрокинетического потенциала для латекса полистирола, если при электрофорезе смещение цветной границы за 60 мин составляет 2,6 см, напряжение, приложенное к электродам, $E = 115$ В, расстояние между электродами $l = 55$ см. Диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 81$, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ н·с/м².

(48 мВ)

6. Во сколько раз уменьшится порог коагуляции зо́ля сульфида мышьяка As_2S_3 , если для коагуляции 10,0 мл зо́ля вместо NaCl использовать MgCl_2 или AlCl_3 ? Концентрации и объем электролитов, пошедших на коагуляцию зо́ля, следующие:

Электролит	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃
c, моль/л	5,0	0,1	0,01
V, мл	3,0	2,2	2,0

Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы золя сульфида мышьяка, полученного пропусканием сероводорода через разбавленный раствор оксида мышьяка As₂O₃.

(63,9; 692,8)

7. Вычислите величину адсорбции изопропилового спирта на поверхности водный раствор – воздух при 290 К и концентрации 0,05 моль/л, если зависимость поверхностного натяжения от концентрации выражается следующим уравнением Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - 14,4 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 6,6c).$$

(6·10⁻⁶ моль/м²)

8. При изготовлении эмульсии масла в воде диаметр капль при машинном перемешивании составляет 4·10⁻⁶ м, а при ручном перемешивании – 2·10⁻⁵ м. Найдите, во сколько раз удельная поверхность капль масла при машинном перемешивании больше, чем при ручном взбалтывании. Плотность масла равна 1,1·10⁻³ кг/м³.

(4,96 раз)

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A_0 – площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ (м^2)
 α, a – величина адсорбции, моль/г (моль/ м^2)
 $\alpha_{\max}$ – величина адсорбции, соответствующая монослою, моль/г (моль/ м^2)
 C, c – концентрация
 Γ – адсорбция на границе раздела газ – жидкость по Гиббсу
 $\Gamma_{\max}$ – предельная монослойная величина адсорбции по Гиббсу
 K – константа адсорбционного равновесия
 g – поверхностная активность
 D – дисперсность, коэффициент диффузии, оптическая плотность
 d – размер частицы; диаметр пор
 r – радиус частиц
 η – вязкость среды
 I – интенсивность света
 λ – длина волны
 P – давление
 P – напряжение сдвига
 R – универсальная газовая постоянная
 s – площадь поверхности раздела
 T – температура
 t – время
 v – скорость
 σ – поверхностное натяжение
 $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
 V – объем
 V_m – молярный объем
 W – работа образования критических зародышей
 μ_i – химический потенциал компонента
 Φ_0 – термодинамический потенциал
 Φ_d – потенциал плотного слоя
 ξ, ζ – электрокинетический потенциал

δ – толщина слоя
 Π – расклинивающее давление
 μ – дипольный момент
 $U_э$ – энергия электростатического взаимодействия
 U – внутренняя энергия
 H – энтальпия
 S – энтропия
 F – энергия Гельмгольца
 G – энергия Гиббса
 v – число коллоидных частиц в единице объема
 ρ и ρ_0 – плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды
 λ_r – длина свободного пробега частиц с радиусом r

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Адсорбция – явление самопроизвольного концентрирования компонентов (одного или нескольких) на границе раздела фаз.

Адсорбент – конденсированная фаза (жидкая или твердая), на поверхности которой происходит адсорбция какого-либо вещества.

Адсорбат – вещество, которое накапливается в поверхностном слое (или в объеме пор адсорбента).

Адсорбтив – поглощаемое вещество, ещё находящееся в объёме фазы.

Адгезия (прилипание) – взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями разной природы

Гель – система, в которой коагуляционные структуры образуют сплошную пространственную сетку с ячейками, заполненными жидкостью или газом. Высушенный гель называется *ксерогелем*.

Гетерокоагуляция – процесс агрегирования частиц, различных по составу, присутствующих в дисперсной системе.

Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) – полуэмпирическая характеристика способности ПАВ стабилизировать эмульсии прямого и обратного типов.

Граница скольжения – граница, отделяющая неподвижную, связанную с твердой поверхностью, часть жидкой фазы от остальной ее части, в которой реализуется смещение в двойном электрическом слое.

Дезэмульгирование – процесс разрушения эмульсий.

Дисперсная система – гетерогенная система, в которой одна из фаз находится в дисперсном (раздробленном) состоянии.

Дифильность молекул – наличие у молекул полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной) частей.

Золь – высокодисперсная система с размерами частиц или пор 10^{-6} – 10^{-9} м (1–1 000 нм).

Золь-гель процесс – процесс контролируемого гидролиза соединений в водной или органической среде с их последующей поликонденсацией с образованием дисперсной фазы малорастворимого соединения.

Изоэлектрическая точка (ИЭТ) – состояние системы, при которой электрокинетический потенциал равен нулю.

Изоионная точка – значение рН системы, при котором число ионизированных кислотных и основных групп одинаково.

Коагулирующая способность – величина, обратная минимальной концентрации электролита, вызывающей коагуляцию коллоидной системы; объем золя, скоагулированного моль-ионом электролита.

Коагуляция – процесс слипания частиц, образование более крупных агрегатов с потерей седиментационной и агрегативной устойчивости и последующее разделение фаз – разрушение дисперсной системы.

Когезия – притяжение атомов или молекул внутри отдельной фазы.

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) – минимальная концентрация растворенного ПАВ, при которой можно экспериментально обнаружить коллоидно-дисперсную фазу.

Микроэмульсии (мицеллярные эмульсии) – это термодинамически стабильные изотропные, оптически прозрачные дисперсии двух несмешивающихся жидкостей.

Мицелла лиофобного золя – нейтральное образование, в состав которого входят частица дисперсной фазы и ионы, составляющие ДЭС.

Пептизация – процесс самопроизвольного распада агрегатов (коагулятов) и переход связнодисперсных систем в свободнодисперсные.

Порог коагуляции – относительная величина, соответствующая минимальному критическому значению концентрации электролита, при котором наступает коагуляция.

Потенциалопределяющие ионы – ионы, образующие внутреннюю обкладку ДЭС, вызывающие возникновение межфазного потенциала ϕ_0 и определяющие заряд поверхности.

Противоионы – ионы, составляющие внешнюю обкладку ДЭС.

Поверхностное натяжение (σ) – работа образования единицы поверхности в обратимом изотермическом процессе (Дж/м^2); стягивающая сила, направленная тангенциально к поверхности и отнесенная к единице длины контура (Н/м).

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – вещества, повышение концентрации (c) которых в системе приводит к понижению поверхностного натяжения (σ) на границе раздела фаз.

Поверхностно-инактивные вещества – вещества, при растворении которых повышается поверхностное натяжение системы.

Поверхностная активность (G) – мера способности вещества понижать поверхностное натяжение, численно равна производной $d\sigma/dc$, взятой с обратным знаком при стремлении концентрации к нулю:

$$G = \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}.$$

Потенциал диффузного слоя (φ_d) – потенциал на границе внутренней части слоя Штерна–Гельмгольца.

Расклинивающее давление – избыточное давление, которое необходимо приложить к поверхностям, ограничивающим тонкую пленку, чтобы ее толщина осталась постоянной или могла быть обратимо изменена в термодинамически равновесном процессе.

Реопексия – возрастание прочности структуры (увеличение вязкости) со временем при действии напряжения.

Седиментация – оседание или всплывание частиц дисперсной фазы (в зависимости от знака разности плотностей частиц и дисперсионной среды – для крупных частиц) в дисперсных системах вследствие влияния на них поля силы тяжести.

Синерезис – свойство гелей при их старении во времени, проявляющееся в упрочении структуры с высвобождением части жидкости из структурной сетки.

Солюбилизация (коллоидное растворение) – растворение веществ (не растворимых в дисперсионной среде) в мицеллах ПАВ.

Термодинамический потенциал (φ_0) – электрический потенциал поверхности твердой фазы относительно дисперсионной среды.

Тиксотропия – специфическое свойство коагуляционных структур, заключающееся в разрушении структуры (уменьшении вязкости) при наложении нагрузки и постепенном восстановлении структуры после снятия напряжения.

Электрокинетический потенциал (ζ) – потенциал границы скольжения, лежащей в пределах диффузионной части ДЭС.

ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Постоянная	Обозначение	Значение
Электрическая постоянная	ϵ_0	8,85418782 Ф/м
Постоянная Планка	h	$6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Постоянная Авогадро	N_A	$6,022045 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	F	96484 Кл·моль ⁻¹
Постоянная Больцмана	k	$1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Универсальная газовая постоянная	R	0,082058 л·атм·К ⁻¹ ·моль
		1,987216 кал·К ⁻¹ ·моль
		8,31441 Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
Ускорение свободного падения	g	9,80665 м·с ⁻²

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ НИМИ

1. Абсолютная диэлектрическая проницаемость диэлектрика (ϵ_a):

$$\epsilon_a = \epsilon - \epsilon_0,$$

где ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость (безразмерная величина), ϵ_0 – электрическая постоянная, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2/(\text{Н} \cdot \text{м}^2) = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

Φ (фарада) – емкость проводника, $\Phi = \text{Кл/В}$.

2. Электрический заряд, $q = I \cdot t$, где I – сила тока, A ; t – время, c :

$$IqI = A \cdot c = \text{Кл (кулон)}.$$

3. Удельная электрическая проводимость, α ; $\alpha = 1/\rho$, где ρ – удельное сопротивление проводника, Ом :

$$\alpha = 1/\text{Ом} = \text{См (Сименс)}.$$

4. Электрическое напряжение, U :

$$U = B = \text{Дж/Кл}.$$

5. Давление (P), $P = \text{Н/м}^2 = \text{Па (Паскаль)}$:

$$1 \text{ атм} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст.}$$

6. Энергия, G ; $G = \text{Дж} = (\text{кг} \cdot \text{м}^2)/\text{с} = \text{Н} \cdot \text{м}$.

7. Вязкость (η), пз :

$$1 \text{ пуаз (пз)} = 0,1 \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2} = 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с},$$

$$1 \text{ сантипуаз (спз)} = 0,01 \text{ пз} = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с} = 1 \text{ мПа} \cdot \text{с}.$$

**ПРИСТАВКИ ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ КРАТНЫХ
И ДОЛЬНЫХ ЕДИНИЦ**

Кратность и дольность	Наименование приставки	Сокращенное обозначение	
		русское	международное
10^9	гига	Г	G
10^6	мега	М	M
10^3	кило	к	K
10^2	гекто	г	h
10	дека	де	da
10^{-1}	деци	д	d
10^{-2}	санти	с	c
10^{-3}	милли	м	m
10^{-6}	микро	мк	μ
10^{-9}	нано	н	n
10^{-12}	пико	п	p

Приложение 6

ГРЕЧЕСКИЙ АЛФАВИТ

Α	α	альфа	Η	η	эта	Ν	ν	ню	Τ	τ	тау
Β	β	бета	Θ	θ	тэта	Ξ	ξ	кси	Υ	υ	ипсилон
Γ	γ	гамма	Ι	ί	йота	Ο	ο	омикрон	Φ	φ	фи
Δ	δ	дельта	Κ	κ	каппа	Π	π	пи	Χ	χ	хи
Ε	ε	эпсилон	Λ	λ	ламбда	Ρ	ρ	ро	Ψ	ψ	пси
Ζ	ζ	дзета	Μ	μ	мю	Σ	σ	сигма	Ω	ω	омега

Приложение 7

ВЯЗКОСТЬ ВОДЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

$t, ^\circ\text{C}$	η , спз (мПа·с)	$t, ^\circ\text{C}$	η , спз (мПа·с)
0	1,7921	21	0,9810
5	1,5188	22	0,9579
10	1,3077	23	0,9358
12	1,2363	24	0,9142
15	1,1404	25	0,8937
16	1,1111	26	0,8737
17	1,0828	27	0,8545
18	1,0559	28	0,8360
19	1,0299	29	0,8180
20	1,0050	30	0,8007

Приложение 8

ПРИМЕР РАСЧЕТА КОНСТАНТЫ СЕДИМЕНТАЦИИ ДЛЯ ОСЕДАНИЯ SiO_2 В ВОДЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 20°C

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}} = \sqrt{\frac{9 \cdot 1.050 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}}{2(2650 - 997,07) \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 9,8 \frac{\text{м}}{\text{с}^2}}} = 5,4 \cdot 10^{-4} \cdot \text{м}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{с}^{\frac{1}{2}}$$

Приложение 9

ПЛОТНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ (при 298 K)

Вещество	Плотность (ρ), кг/м^3
H_2O	997,07
C_6H_6	879,00
C_4H_{10}	808,60
BaSO_4	4500
CaCO_3 (кальцит)	2720
SiO_2 (кварцевый песок)	2650

Приложение 10

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ВОДЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$
10	74,22	17	73,19	24	72,13
11	74,07	18	73,05	25	71,97
12	73,93	19	72,90	26	71,82
13	73,78	20	72,75	27	71,66
14	73,64	21	72,59	28	71,50
15	73,49	22	72,44	29	71,35
16	73,34	23	72,28	30	71,18

Приложение 11

ЗНАЧЕНИЯ ККМ НЕКОТОРЫХ ПАВ В ВОДЕ

ПАВ	Формула	ККМ, моль/л	$t, ^\circ\text{C}$
н-тридекаонат калия	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COO}^-\text{K}^+$	0,0125	25
н-тридекаонат натрия	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COO}^-\text{Na}^+$	0,0117	40
н-додецилсульфат натрия	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0,0083	25
н-додецилсульфонат натрия	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3^-\text{Na}^+$	0,0090	20
н-додециламмоний хлорид	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$	0,0140	30
н-додецилтриметиламмоний бромид	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	0,0144	25
н-додецилпиридиний хлорид	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{Br}^-$	0,0140	25
н-додецилфосфат натрия	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OPO}_3^{2-}(\text{Na}^+)_2$		

РАСЧЕТ МАКСИМАЛЬНОГО ОСАДКА $m_{\max}$

Величина $m_{\max}$ определяется экспериментально в том случае, когда оседание частиц прошло полностью, что не всегда возможно из-за длительности эксперимента. Одним из методов нахождения $m_{\max}$ является следующий (метод Штыхнова): наряду с кривой седиментации строится кривая в координатах $m = f\left(\frac{A}{t}\right)$, где A – любое целое число; t – время (рис. П.1). Через несколько точек начального участка этой кривой проводится прямая линия до пересечения с осью ординат. Точка пересечения α соответствует массе всего осадка, так как при $t \rightarrow \infty$, $\frac{A}{t} \rightarrow 0$.

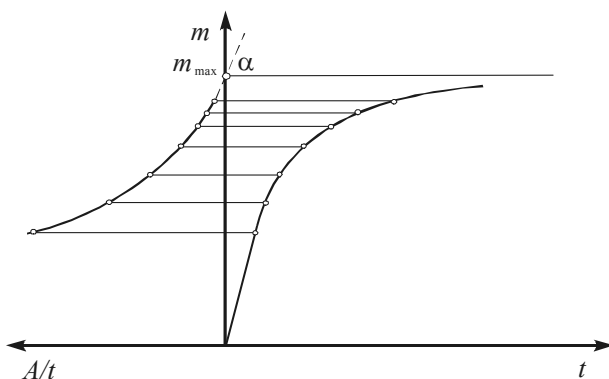


Рис. П.1. Определение максимального осадка по методу Штыхнова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИУСОВ ЧАСТИЦ ПО НОМОГРАММЕ

Откладывают на шкале *1a* (рис. П.2) разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды $(\rho - \rho_0)$, а на шкале *1б* – вязкость дисперсионной среды η . Соединив эти точки прямой, находят на шкале *1* значение константы седиментации K и записывают его.

Соединяя на шкале *2a* значение времени оседания t (в точках, к которым построены касательные) со значением высоты оседания H на шкале

2б, находят на шкале *2* значения $\sqrt{u} = \sqrt{\frac{H}{t}}$ и вносят в таблицу.

Наконец, соединяя прямой значения K на шкале *1* и $\sqrt{u}$ на шкале *2* и продолжая прямую до пересечения со шкалой *3*, находят на последней величину эквивалентного радиуса частиц данной фракции r и также вносят в таблицу. По данным таблицы строят интегральную, а затем дифференциальную кривые распределения частиц по радиусам.

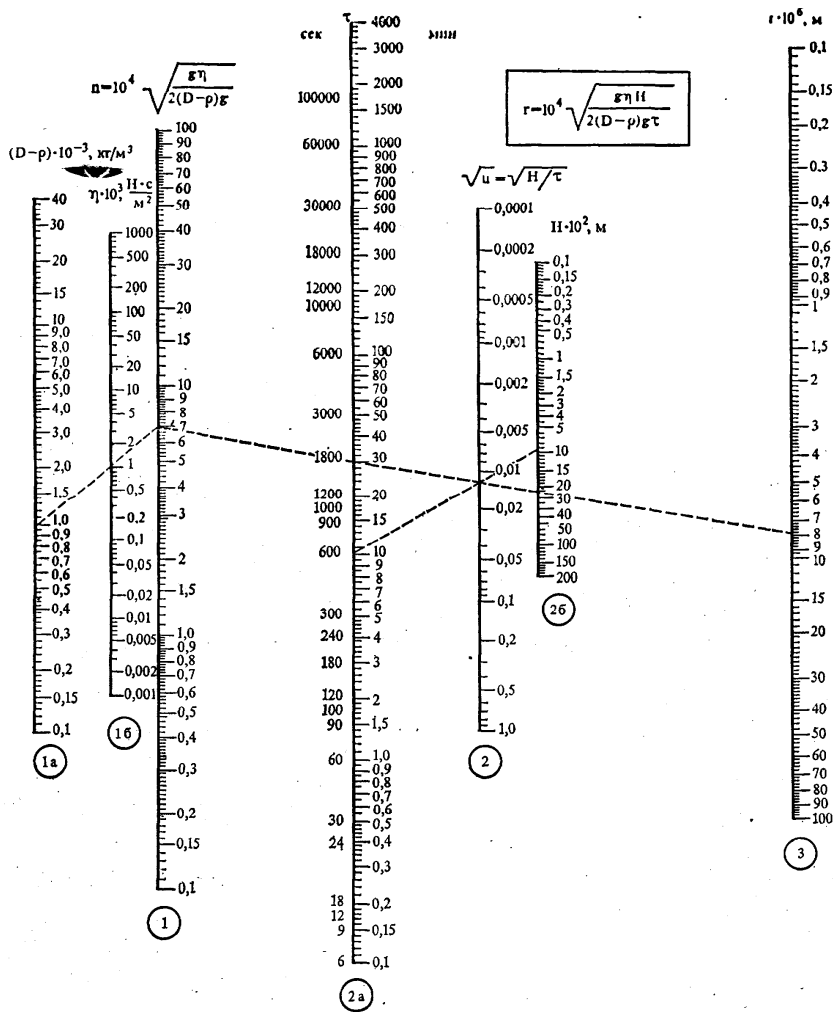


Рис. П.2. Номограмма для расчета радиусов частиц

ПОПРАВОЧНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

Поправочный коэффициент находится по разности между плотностями фаз (на границе газ – жидкость необходимо использовать плотность жидкости) и измеренному поверхностному натяжению.

Разность плотностей	0.65	0.8	1.0	1.2	1.4
σ [мН/м]	Коэффициент	Коэффициент	Коэффициент	Коэффициент	Коэффициент
100	1.070	1.049	1.026	1.011	0.998
97	1.065	1.043	1.023	1.008	0.995
94	1.063	1.040	1.020	1.005	0.993
91	1.058	1.037	1.018	1.003	0.991
88	1.054	1.034	1.014	1.000	0.988
85	1.052	1.031	1.012	0.998	0.986
82	1.049	1.029	1.009	0.995	0.984
79	1.043	1.024	1.006	0.991	0.980
76	1.040	1.023	1.003	0.988	0.977
73	1.037	1.018	1.000	0.986	0.974
70	1.033	1.014	0.996	0.982	0.972
67	1.028	1.011	0.993	0.979	0.968
64	1.023	1.006	0.990	0.976	0.964
61	1.019	1.003	0.985	0.973	0.960
58	1.015	0.999	0.982	0.969	0.956
55	1.012	0.996	0.978	0.964	0.953
52	1.007	0.990	0.974	0.959	0.950
50	1.004	0.988	0.972	0.957	0.945
48	1.001	0.985	0.967	0.954	0.943
46	0.998	0.980	0.964	0.951	0.941
44	0.994	0.978	0.960	0.948	0.938
42	0.990	0.975	0.957	0.944	0.935
40	0.987	0.972	0.954	0.941	0.931
38	0.981	0.968	0.951	0.938	0.929
36	0.979	0.963	0.946	0.935	0.923
34	0.975	0.958	0.942	0.931	0.919
32	0.970	0.954	0.940	0.926	0.915
30	0.964	0.950	0.935	0.921	0.911
28	0.959	0.944	0.930	0.916	0.906
26	0.954	0.940	0.924	0.911	0.904
24	0.949	0.935	-	-	-
22	0.942	0.929	-	-	-
20	0.937	0.921	-	-	-
19	0.933	0.918	-	-	-
18	0.930	0.914	-	-	-
17	0.924	0.911	-	-	-
16	0.920	0.906	-	-	-
15	0.915	0.902	-	-	-

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М. : Высш. шк., 2007.
2. *Сумм Б.Д.* Основы коллоидной химии. М. : Академия, 2007
3. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. Л. : Химия, 1995.
4. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. М. : Химия, 1989.
5. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. М. : Химия, 1975.
6. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М. : Мир, 1979.
7. *Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии* / под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. М. : Химия, 1986.
8. *Практикум по коллоидной химии* / под ред. И.С. Лаврова. М. : Высш. шк., 1983.
9. *Практикум по коллоидной химии* / под ред. В.Г. Куличихина. М. : Вузовский учебник: ИНФРА-М, 2012. 288 с.
10. *Коузов П.А.* Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л. : Химия, 1974.
11. *Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии* / под ред. С.С. Воюцкого, Р.М. Панич. М. : Химия, 1974.
12. *Цюрупа Н.Н.* Получение кривых распределения порошка по размеру частиц // Химическая промышленность. 1961. № 3. С. 37–42.
13. *Практические работы по физической химии (Электрическая проводимость).* Томск : Изд-во Том. ун-та, 2011. 83 с.
14. *Вережников В.Н.* Избранные главы коллоидной химии. Воронеж : ИПЦ Воронеж. ун-та, 2011. 187 с.
15. *Мчедлов-Петросян Н.О., Лебедь А.В., Лебедь В.И.* Коллоидные поверхностно-активные вещества : учеб. пособие. Харьков : Харьковский национальный университет, 2009. 71 с.
16. *Немцева М.П., Филипов Д.В.* Реологические свойства коллоидных систем : методические указания / под ред. М.В. Улитина. Иваново, 2006. 32 с.
17. *Епифанова А.А.* Закономерности золь – гель синтеза объемных силикатно-фосфатных материалов в кислой среде : дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2012. 134 с.
18. *Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем* / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. М. : БИНОМ; Лаборатория знаний, 2012. 328 с.
19. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. London : Academic Press, ICR, 1990. 908 p.
20. *Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д.* Химия и технология нанодисперсных оксидов. М. : Академкнига, 2009. 309 с.
21. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М. : Физматлит, 2007. 416 с.
22. *Пахомов Н.А.* Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2011. 262 с.

Учебное издание

**Любовь Павловна Шиляева
Наталья Николаевна Судакова
Валентина Николаевна Белоусова
Тамара Сергеевна Минакова
Григорий Владимирович Мамонтов**

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Редактор Н.А. Афанасьева
Компьютерная верстка А.И. Лелоюру
Дизайн обложки Л.Д. Кривцовой

Подписано к печати 22.06.2015 г. Формат 60×84¹/₁₆.

Бумага для офисной техники. Гарнитура Times.

Усл. печ. л. 14,2.

Тираж 250 экз. Заказ № 823.

Отпечатано на оборудовании
Издательского Дома
Томского государственного университета
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
Тел. 8+(382-2)–53-15-28
Сайт: <http://publish.tsu.ru>
E-mail: rio.tsu@mail.ru

ISBN 978-5-94621-453-7

