

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Могилевский государственный университет продовольствия»

Кафедра химии

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Конспект лекций для студентов
специальности 1–48 01 02 Химическая технология
органических веществ, материалов и изделий

Могилев 2011

УДК 547
ББК 24.2
П 42

Рецензенты: кандидат химических наук, доцент УО «МГУП»
С. Г. Константинов; кандидат химических наук, доцент, заведующий
кафедрой химии МГУ им. А. А. Кулешова *Н. А. Клебанова*

Рекомендовано кафедрой химии УО «МГУП»

Утверждено научно-методическим советом УО «МГУП»

Составитель
доцент Оботуров А. В.

Поверхностные явления и дисперсные системы: конспект лекций
П 42 для студентов специальности 1 – 48 01 02 Химическая технология органических веществ, материалов и изделий специализации 1 – 48 01 02 02
Технология химических волокон дневной и заочной форм обучения /
сост. А. В. Оботуров. – Могилёв: УО «МГУП», 2011. – 55 с.

ISBN 978-985-6979-21-0.

В данном учебно-методическом пособии изложены основные представления современной коллоидной химии как физико-химии дисперсных систем и поверхностных явлений.

Материал предназначен для студентов очной и заочной форм обучения специализации «Технология химических волокон».

УДК 547
ББК 24.2

ISBN 978-985-6979-21-0

© Оботуров А. В., составление 2011
© Учреждение образования
«Могилевский государственный
университет продовольствия», 2011

Содержание

	Введение	5
1	Коллоидная химия как наука	5
1.1	Понятие о коллоидных системах	5
1.2	Термодинамика поверхностных явлений	7
1.3	Классификация дисперсных систем	9
1.4	Значение коллоидной химии	10
1.5	Коллоидная химия и охрана окружающей среды	11
2	Оптические свойства дисперсных систем	12
2.1	Рассеяние света	12
2.1.1	Анализ уравнения Рэлея	14
2.2	Поглощение света	14
2.3	Оптические методы исследования золей	16
2.3.1	Ультрамикроскопия	16
2.3.2	Нефелометрия	17
2.3.3	Электронная микроскопия	18
3	Поверхностные явления и адсорбция	19
3.1	Адсорбция на поверхности газ – твердое тело	20
3.1.1	Эмпирическое уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха	20
3.1.2	Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра	21
3.1.3	Анализ уравнения Ленгмюра	23
3.1.4	Нахождение констант уравнения Ленгмюра	24
3.1.5	Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ	25
3.2	Адсорбция на границе газ – жидкость	28
3.3	Коллоидные ПАВ	34
3.3.1	Мицеллообразование в растворах ПАВ	35
3.3.2	Методы определения ККМ	36
3.3.3	Гидрофильно-липофильный баланс ПАВ	37
3.4	Адсорбция на границе жидкость – твердое тело	38
3.5	Адгезии, смачивание, растекание	39
3.6	Адсорбция электролитов	43
3.7	Ионный обмен	43
4	Электрические свойства дисперсных систем	45
4.1	Электрокинетические явления	45
4.2	Строение двойного электрического слоя	47
4.2.1	Строение ДЭС по Гельмгольцу	47
4.2.2	Модель ДЭС по Гуи – Чепмену	48
4.2.3	Строение ДЭС по Штерну	49
5	Способы получения дисперсных систем	53
5.1	Диспергационные методы	53
5.2	Конденсационные методы	55
5.3	Строение мицелл золя	56
6	Капиллярные явления	57
6.1	Влияние дисперсности на внутреннее давление	57

6.2	Изменение уровня жидкости в капиллярах	58
6.2.1	Капиллярное поднятие (опускание) жидкости	58
6.2.2	Изменение давления насыщенного пара и растворимости в зависимости от дисперсности вещества	59
6.3	Влияние дисперсности на температуру фазового перехода вещества	60
6.4	Практические следствия капиллярных явлений	61
6.5	Капиллярная конденсация	62
7	Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем	63
7.1	Седиментация в поле земного тяглтения	63
7.2	Седиментация в центробежном поле	64
7.3	Седиментационный анализ	65
7.4	Особенности диффузии и осмоса в коллоидных системах	67
8	Устойчивость и коагуляция дисперсных систем	69
8.1	Теоретические основы устойчивости дисперсных систем	71
8.1.1	Теория ДЛФО	71
8.2	Правила коагуляции зелей электролитами	74
8.2.1	Механизм коагулирующего действия электролитов	76
9	Типы дисперсных систем	77
9.1	Суспензии	77
9.2	Аэрозоли	78
9.2.1	Свойства аэрозолей	79
9.2.2	Практическое значение аэрозолей	79
9.2.3	Разрушение аэрозолей	80
9.3	Эмульсии	81
9.3.1	Агрегативная устойчивость эмульсий и природа эмульгатора	82
9.3.2	Обращение фаз в эмульсиях	86
9.3.3	Разрушение эмульсий и их практическое значение	87
9.4	Пены	87
9.4.1	Причины устойчивости пен	90
9.4.2	Применение пен	90
10	Структурно-механические свойства дисперсных систем	91
10.1	Студни и студнеобразование	92
10.2	Вязкость свобододисперсных систем	95
10.3	Вязкость связнодисперсных систем	96
	Заключение	99
	Список используемых источников	99

Введение

Поверхностные явления и дисперсные системы – это название науки, которая ранее называлась коллоидная химия. Однако такое название не отражало предмет и содержание данной науки. Поэтому ещё П.А. Ребиндер отметил, что *коллоидная химия – это физико-химия дисперсных систем и поверхностных явлений*.

Современная коллоидная химия занимается изучением широкого круга объектов и явлений как в грубодисперсных системах (эмульсии, порошки, суспензии с частицами более 1 мкм), так и в высокодисперсных системах с частицами от 1 мкм до 1 нм. К таким высокодисперсным телам относятся плёнки, нити, капилляры. Сочетание таких дисперсных тел с соответствующей средой создает ту или иную дисперсную систему (адсорбенты, композиционные материалы). По существу, все вещества, с которыми мы имеем дело в быту, природе или технологии, являются объектами коллоидной химии.

Современная коллоидная химия – это самостоятельная большая область химической науки, которая изучает дисперсное состояние вещества. Уменьшение размера частиц (количественное изменение) приводит к появлению нового качества. Частицы коллоидных размеров имеют более интенсивную окраску, большую прочность по сравнению с крупными частицами того же вещества. Многие практически не растворимые вещества заметно растворяются в коллоидном состоянии.

При этом всегда следует иметь в виду, что дисперсные системы и поверхностные явления неразрывно связаны друг с другом. Это единство составляет содержание современной коллоидной химии

1 Коллоидная химия как наука

1.1 Понятие о коллоидных системах

Коллоидная химия в современном понимании – это физическая химия высокодисперсных гетерогенных систем и поверхностных явлений.

Степень раздробленности вещества, т.е. *величина, обратная размеру частиц, называется дисперсностью*: $D = 1/a$,

где a – линейный размер частиц (длина ребра куба, диаметр частиц)

D – дисперсность.

Различают высокую дисперсность и грубую дисперсность. Для коллоидных систем характерна высокая дисперсность. Размер коллоидных частиц, называемых мицеллами, составляет $10^{-5} \div 10^{-7}$ см. Размер молекул, как известно, измеряется ангстремами, что составляет 10^{-8} см. Таким образом, мицеллы представляют собой агрегаты молекул.

Сами по себе коллоидные системы представляют собой мельчайшие частицы вещества, распределенные в какой-либо сплошной среде. Эта среда получила название *дисперсионной среды*, а мельчайшие частички раздробленного вещества называются *дисперсной фазой*.

Коллоидные системы являются гетерогенными системами. В этом состоит их основное отличие от истинных растворов, которые являются гомогенными. Важным свойством гетерогенных систем является наличие поверхности раздела фаз. *Величина межфазной поверхности, приходящаяся на единицу массы или объема дисперсной фазы, называется удельной поверхностью*:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{1,2}}{m}, \quad \text{или} \quad S_{\text{уд}} = \frac{S_{1,2}}{V}, \quad (1.1)$$

где $S_{1,2}$ – межфазная поверхность

m, V – масса и объем, соответственно, дисперсной фазы.

Если частицы дисперсной фазы имеют форму шара, то удельную поверхность можно рассчитать по формуле:

$$S_{\text{уд}} = S_{\text{ш}}/m_{\text{ш}} = S_{\text{ш}}/V_{\text{ш}}\rho = 4\pi r^2 / [(4/3)\pi r^3 \rho] \quad \text{или} \quad S_{\text{уд}} = 3 / r \rho \quad (1.2)$$

Из формулы (1.2) следует, что чем выше дисперсность (т.е. чем меньше размер частиц r), тем больше удельная поверхность.

В коллоидных системах удельная поверхность весьма значительна и может достигать величины $800 \text{ м}^2/\text{г}$ и более.

1.2 Термодинамика поверхностных явлений

Любая поверхность обладает некоторым запасом свободной энергии из-за несбалансированности межмолекулярных сил на межфазной поверхности. Свободная энергия единицы поверхности называется *поверхностным натяжением* σ . Единицы измерения этой величины: $\text{Дж/м}^2 = \text{Н}\cdot\text{м/м}^2 = \text{Н/м}$.

Следовательно, можно дать и другую трактовку поверхностному натяжению: σ – это *сила*, направленная тангенциально к поверхности, приходящаяся на единицу длины периметра, ограничивающего эту поверхность.

Поверхностное натяжение можно выразить из объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики (например, относительно изменения внутренней энергии U):

$$dU = TdS - pdV + \sigma ds + \sum \mu_i n_i + \varphi dq \quad (1.3)$$

При $S, V, n_i, q = \text{const}$ получим:

$$\sigma = (dU/ds)_{S, V, n_i, q} \quad (1.4)$$

Исходя из объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики, Гиббс получил уравнение

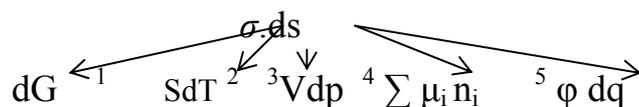
$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (1.5)$$

где $\Gamma_i = n/s$ – поверхностный избыток i компонента в поверхностном слое по сравнению с его равновесной концентрацией в объемной фазе. Это уравнение называют фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса.

Уравнение (1.3) можно записать и относительно других термодинамических потенциалов, например относительно энергии Гиббса G :

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i n_i + \varphi dq. \quad (1.6)$$

Из уравнения (1.6) видно, что превращение поверхностной энергии σds может происходить в следующие виды энергии:



- 1) $\sigma ds \rightarrow dG$ в энергию Гиббса;
- 2) $\sigma ds \rightarrow SdT$ в тепловую энергию;
- 3) $\sigma ds \rightarrow Vdp$ в механическую энергию;

4) $\sigma ds \rightarrow \sum \mu_i n_i$ в химическую энергию;

5) $\sigma ds \rightarrow \varphi dq$ в электрическую энергию.

Такие превращения поверхностной энергии сопровождаются *различными видами поверхностных явлений*: адсорбцию, смачивание, адгезию, капиллярные и электрокинетические явления.

Вследствие высокой дисперсности коллоидные системы обладают значительной удельной поверхностью, а следовательно, большим запасом свободной поверхностной энергии:

$$F = \sigma \cdot S, \quad (1.7)$$

где F – общий запас свободной энергии в системе;

S – общая поверхность раздела фаз в дисперсной системе;

σ – свободная энергия единицы поверхности (поверхностное натяжение).

С точки зрения термодинамики, системы с большим запасом свободной энергии неустойчивы. Таким образом, все коллоидные системы по этой причине являются принципиально неравновесными. В таких системах стремление к равновесию выражается самопроизвольными процессами (коагуляции, коалесценции), обеспечивающими минимальную поверхность раздела фаз. Это происходит при расслоении системы на две фазы.

Термодинамика легко и убедительно показывает принципиальную неустойчивость коллоидных систем, однако не устанавливает связи между величиной свободной энергии в системе и длительностью ее существования. При этом хорошо известно, что золи золота, приготовленные Фарадеем, сохраняли устойчивость более ста лет.

Относительно высокая устойчивость принципиально неравновесных систем объясняется наличием стабилизаторов в системе. Роль стабилизаторов могут выполнять различные по природе вещества. Механизм их защитного действия разнообразен, является сложным и не всегда ясным.

1.3 Классификация дисперсных систем

Единой классификации дисперсных систем в настоящее время не существует. Одной из причин этого является огромное разнообразие дисперсных систем. Наибольшее распространение получили следующие виды классификаций:

1) Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды (таблица 1)

Таблица 1 – Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение	Пример
Газ	Твердое тело	Г/Г	Пенопласт, адсорбенты и т.п. Твердые эмульсии Сплавы, драгоценные камни
Жидкость		Ж/Г	
Твердое тело		Т/Г	
Газ	Жидкость	Г/Ж	Пены Эмульсии Золи, суспензии
Жидкость		Ж/Ж	
Твердое тело		Т/Ж	
Жидкость	Газ	Ж/Г	Туман Дым, пыль
Твердое тело		Т/Г	

Эта классификация была предложена Оствальдом и широко используется в настоящее время.

2) *Классификация по интенсивности взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды.* По этой классификации различают лиофильные и лиофобные системы.

а) Лиофильными являются растворы ВМС, т.к. самопроизвольно растворяться в дисперсионной среде могут лишь те вещества, которые распадаются в растворе на молекулы. Поэтому, строго говоря, растворы ВМС не относятся к коллоидным системам, а являются истинными растворами. Однако имеются причины, по которым растворы ВМС сближаются с коллоидными растворами, иначе называемыми золями. Растворы полимеров, из-за больших

размеров молекул ВМС, обладают рядом свойств лиозолей: медленная диффузия, способность рассеивать свет, образовывать связнодисперсные системы (студни), способность к диализу и другими. Эти факторы позволяют рассматривать многие проблемы одновременно и для золей, и для растворов ВМС.

б) Лиофобными являются системы, в которых дисперсная фаза не взаимодействует с дисперсионной средой, а следовательно, и не растворяется в ней. К ним относятся гидрозолы металлов, эмульсии масла в воде и т.п.

3)Классификация по наличию или отсутствию взаимодействия между частичками дисперсной фазы.

По этому принципу различают свободнодисперсные и связнодисперсные системы. В свободнодисперсных системах частички дисперсной фазы не связаны друг с другом и могут перемещаться свободно друг относительно друга под действием теплового движения или силы тяжести.

В связнодисперсных системах частички дисперсной фазы связаны друг с другом межмолекулярными силами притяжения и образуют пространственную сетку, где частички не могут перемещаться друг относительно друга, а совершают лишь колебательные движения.

1.4 Значение коллоидной химии

Коллоидная химия изучает широкий круг объектов и явлений. Все вещества, с которыми мы имеем дело в быту, природе и технологии, являются объектами коллоидной химии. Широкое разнообразие коллоидно-химических свойств реальных объектов имеет важное прикладное значение в различных сферах науки, сельского хозяйства и в различных отраслях промышленности, а особенно в химической и пищевой, нефтедобыче и нефтепереработке, в производстве стройматериалов. В химической технологии видное место занимают процессы диспергирования в производстве пигментов, цемента. Такие поверхностные явления, как адгезия и смачивание играют важную роль в технологии химических волокон. Эмульсионная и суспензионная полимеризации, а также солюбилизация – одни из важных процессов в производстве полимеров.

Разнообразные формы адсорбции реализуются в многочисленных процессах химической и пищевой технологии.

Многие продукты пищевой технологии являются коллоидными системами. Примерами дисперсных систем такого типа являются молоко и молочные продукты. Это эмульсии двух типов: прямые (молоко, сливки, сметана) и обратные (масло сливочное, маргарин). Хлебобулочные и кондитерские изделия – твердые пены. Желе, мармелад, мусс представляют собой студни. В процессах химической и особенно пищевой технологии широко используются коллоидные процессы: коагуляция и адсорбция, набухание, синерезис, диспергирование, ионный обмен, адгезия, седиментация, фильтрация. Конкретными примерами таких процессов в пищевой технологии являются адсорбционное осветление соков, растительных масел, сахарных сиропов. Диспергирование широко используется в процессах получения порошкообразных продуктов (мука, сахарная пудра и др.) при распылительной сушке молока, гомогенизации молока. Отделение сыворотки от творога при получении сыра, черствение хлеба являются примерами синерезиса. Варка мяса и круп неизбежно сопровождаются набуханием высокомолекулярных веществ, входящих в состав этих продуктов.

1.5 Коллоидная химия и охрана окружающей среды

Коллоидная химия имеет большое значение для решения проблемы охраны окружающей среды от загрязнений и получения пресной воды. Уже сейчас в широких масштабах применяется адсорбционная очистка газовых выбросов промышленных предприятий от вредных примесей. Не менее значима адсорбционная очистка сточных вод с использованием ионообменных адсорбентов для улавливания ионов тяжелых или драгоценных металлов.

Важную роль в процессах очистки сточных вод играют такие коллоидные процессы, как коагуляция и флокуляция. В качестве коагулянтов в этих процессах используются сульфаты алюминия и железа, а в качестве флокулянтов – синтетические высокомолекулярные вещества, например, полиакриламид, полиальгинаты.

Очистка газовых выбросов от мельчайших жидких и твердых частиц, т.е. разрушение промышленных аэрозолей, производится с использованием обычных процессов фильтрации. Например, для работы в загрязненной атмосфере используются респираторы. Широкую известность получили фильтры Петрянова.

При очистке газа от сравнительно крупных частиц используется седиментация в центробежном поле. В промышленности для этих целей широко используются циклоны. Тонкая очистка газа от твердых и жидких примесей достигается в электрофильтрах, работающих на принципе электрофоретического осаждения примесей на стенках корпуса аппарата.

В наши дни достаточно остро стоит проблема пресной воды. Уже сегодня для снабжения города Шевченко пресной водой созданы опреснители, работающие на атомной энергии. Однако гораздо более экономичный метод предлагает коллоидная химия: метод обратного осмоса. Суть его состоит в фильтровании соленой воды через тонкопористую мембрану под давлением в десятки атмосфер.

Даже этот небольшой перечень практического применения коллоидно-химических процессов показывает, насколько велико их значение в вопросах охраны окружающей среды.

2 Оптические свойства коллоидных систем

При прохождении светового луча в различных дисперсных системах могут наблюдаться следующие оптические явления:

- 1) поглощение (абсорбция) света;
- 2) рассеяние (опалесценция) света;
- 3) преломление света;
- 4) отражение света;

Для коллоидных систем наиболее характерны поглощение и рассеяние света.

2.1 Рассеяние света

Впервые это явление было описано М.В.Ломоносовым, а изучено М.Фарадеем (1857) и Д.Тиндалем (1869). Светорассеяние легко обнаружить, если

через дисперсную систему пропустить интенсивный пучок света и наблюдать систему под некоторым углом к направлению падающего света.

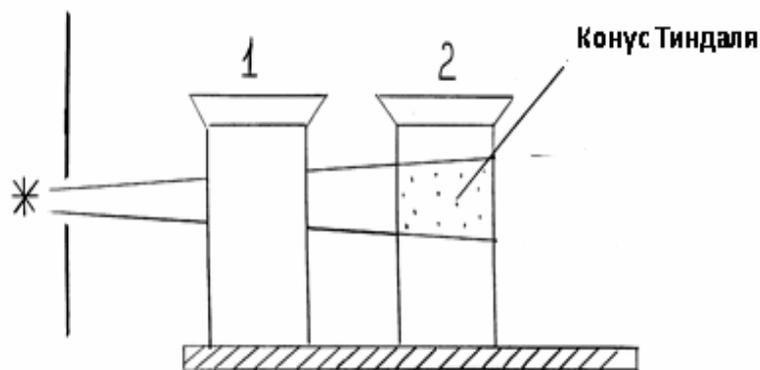


Рисунок 2.1 – Эффект Фарадея–Тиндаля

В сосуде (2) с золей можно увидеть светящуюся полоску – конус Тиндаля, представляющую собой свет, рассеянный коллоидными частичками. В сосуде (1) с истинным раствором конус Тиндаля не наблюдается. Светорассеяние происходит тогда, когда частицы по своим размерам меньше длины световой волны. Если же частички по размеру превышают длину световой волны (в суспензиях, эмульсиях), то происходит отражение или поглощение света.

Коллоидные частицы имеют размеры не более $1 \cdot 10^{-7}$ м, а длина лучей видимого света находится в пределах $4 \cdot 10^{-7}$ м.

Связь интенсивностей рассеянного и падающего света выражается уравнением Рэлея:

$$I_p = 24 \pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{\gamma v^2}{\lambda^4} I_0 \quad (2.1)$$

или упрощенно:

$$I_p = K \frac{\gamma v^2}{\lambda^4} I_0, \quad (2.2)$$

где I_p, I_0 – интенсивность рассеянного и падающего света, соответственно;

γ – численная концентрация золя (число мицелл в 1 дм^3 золя);

v – объем коллоидных частичек;

λ – длина волны падающего света;

K – константа, связанная с разностью показателей преломления дисперсной фазы (n_1) и дисперсионной среды (n_0).

Это уравнение справедливо для сферических частиц, которые не проводят электрический ток.

2.1.1 Анализ уравнения Рэлея

Из уравнения следует, что сильнее всего интенсивность светорассеяния зависит от длины волны света. При этом хорошо рассеиваются короткие (синие) волны. Поэтому для светомаскировки используют именно синий свет, а для сигнализации – красный.

1) В истинных растворах светорассеивание практически отсутствует, т.к. объем частиц (молекул, ионов) очень мал. В коллоидно-дисперсных системах светорассеяние наиболее интенсивно. При дальнейшем увеличении объема (размера) частиц светорассеивание переходит в отражение света.

2) Светорассеивание зольей металлов значительно выше, чем растворов полимеров. Это объясняется большей разностью плотностей, а следовательно, и показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды у зольей металлов.

Например, эмульсия глицерина в четыреххлористом углероде практически не рассеивает свет. Это объясняется тем, что показатели преломления глицерина и четыреххлористого углерода практически одинаковы, их разность близка к нулю, а поэтому коэффициент K в формуле Рэлея равен нулю.

2.2 Поглощение света

Если коллоидные частицы способны проводить электрический ток, то уравнение Рэлея к таким золям неприменимо. Это объясняется тем, что переменное электромагнитное поле световой волны индуцирует в таких частицах электрический ток, который превращается в тепло. Таким образом, значительная часть энергии световой волны поглощается.

Поглощение света возможно и непроводящими частицами. Примером может служить золь берлинской лазури, интенсивная окраска которого объясняется именно поглощением света. Из оптики известно, что золь кажется окрашенным в цвет, дополнительный поглощенному.

Таблица 2.1 – Связь поглощаемого света с цветом вещества

Цвет поглощаемого света	Длина волны, нм	Цвет вещества
Голубой	435-480	Желтый
Зеленый	500-560	Пурпурный
Желтый	580-595	Голубой

Поглощение монохроматического света золями аналогично поглощению света окрашенными истинными растворами и описывается законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$I_n = I_o e^{-\epsilon cd} , \quad (2.3)$$

где c – концентрация золя;

d – толщина слоя золя.

I_n, I_o – интенсивности прошедшего и падающего света, соответственно;

ϵ – коэффициент поглощения (зависит от длины волны, температуры и природы растворителя);

$$\ln \frac{I_o}{I_n} = \epsilon cd . \quad (2.4)$$

Величина $\ln I_o/I_n = D$ называется оптической плотностью раствора.

Ослабление прошедшего через золь света объясняется не только абсорбцией, но и светорассеянием, которое воспринимается как поглощение света и называется поэтому фиктивной абсорбцией. В связи с этим в уравнение вводят поправочный коэффициент K :

$$I_n = I_o e^{-(\epsilon+K)cd} \quad (2.5)$$

где K – коэффициент фиктивной абсорбции.

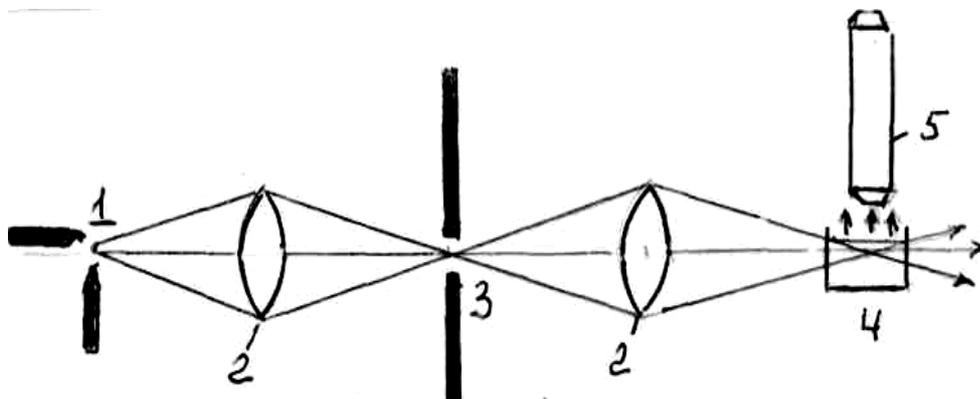
Для белых (неокрашенных) зольей $\varepsilon = 0$. Тогда уравнение принимает вид

$$I_{\pi} = I_0 e^{-K c d} . \quad (2.6)$$

2.3 Оптические методы исследования зольей

2.3.1 Ультрамикроскопия

Поскольку размер коллоидных частиц меньше длины световой волны, они не видны в оптический микроскоп. В 1903 году Зидентопф и Зигмонди сконструировали ультрамикроскоп (рисунок 2.2) – прибор для наблюдения светорассеивания коллоидных систем в обычном оптическом микроскопе. В поле зрения ультрамикроскопа на темном фоне видны светящиеся точки, каждой из которых соответствует коллоидная частица. Хотя такое наблюдение не дает возможности непосредственно судить о форме и размерах коллоидных частиц, но эти задачи решаются косвенно. Например, если свечение точек постоянно по яркости, то частицы имеют правильную форму. Если же светящиеся точки в поле зрения микроскопа мерцают, то форма частиц неправильная.



1 – источник света, 4 – кювета с золей, 2 – линзы, 3 – отверстие для луча света ,
5 – оптический микроскоп

Рисунок 2.2 – Схема ультрамикроскопа

Косвенным путем с помощью ультрамикроскопа можно определить и размер частиц. Для этого определяют средний сдвиг частицы Δ за время τ по серии фотоснимков с помощью фотонасадки, а затем рассчитывают коэффициент диффузии D по формуле Эйнштейна–Смолуховского:

$$\Delta = \sqrt{2D\tau} \quad (2.7)$$

Зная D , находят радиус частиц r :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (2.8)$$

2.3.2 Нефелометрия

В основе этого метода изучения золей, как и метода ультрамикроскопии, лежит рассеяние света. Для исследования золей этим методом применяют нефелометры (рисунок 2.3).

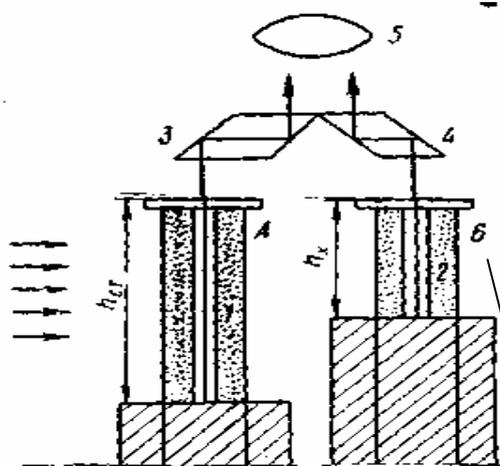
В цилиндрические сосуды помещают два золя: исследуемый и стандартный. Концентрация и размер частиц в стандартном золе определены заранее независимыми методами. Рассеянный золями свет попадает в оптическую часть прибора. Если интенсивность светорассеяния в стандартном и исследуемом золях различная, то в поле зрения будут видны два полукруга с разной освещенностью:

$$I_p = k\gamma v^2 I_0 = k(\gamma v) v I_0 = ksv I_0, \quad (2.9)$$

где s – объемная концентрация.

Поднимая или опуская подвижный экран δ (т.е. меняя $h_x = h_{ис}$), находят такое его положение, когда оба полукруга в окуляре имеют равную освещенность. При этом

$$I_0 k v_{ст} c h_{ст} = I_0 k v_{ис} c h_{ис} \quad (2.10)$$



1, 2 – кюветы со стандартным и исследуемым золям;
3, 4 – призмы; 5 – окуляр; 6 – подвижный экран

Рисунок 2.3 – Схема нефелометра

Соотношение (2.10) дает возможность использовать интенсивность рассеянного света для решения двух задач при наличии стандартного золя с известной концентрацией и размером частиц дисперсной фазы.

1 При одинаковой объемной концентрации зольей $c_{ст} = c_{ис}$, зная размер частиц стандартного золя, находят объем частиц исследуемого золя $V_{ис}$:

$$V_{ис} = V_{ст} \frac{h_{ст}}{h_{ис}}. \quad (2.11)$$

2 Аналогично решается задача нахождения неизвестной объемной концентрации золя, если размеры (объемы) частиц в стандартном и исследуемом золях одинаковы $V_{ст} = V_{ис}$:

$$c_{ис} = c_{ст} h_{ст} / h_{ис} \quad (2.12)$$

2.3.3 Электронная микроскопия

Теория электронной микроскопии сходна с теоретическими основами световой микроскопии. В электронном микроскопе вместо световых лучей используют поток электронов. Поскольку электроны могут пройти в воздухе при нормальном давлении путь длиной не более 0,2 мм, в электронном микроскопе поддерживается глубокий вакуум. Длину волны электронного луча можно рассчитать по формуле

$$\lambda = h / m u \quad (2.13)$$

где h – постоянная Планка

m – масса электрона

u – скорость движения электрона

Кроме глубокого вакуума в электронном микроскопе создают сильное электрическое поле. За счет мощного электрического поля электронам придают скорость движения, которая соответствует длинам волн $\lambda = 10^{-8} \div 10^{-9}$ м. Коллоидные частички (мицеллы) имеют размеры $10^{-5} \div 10^{-7}$ см, т.е. по своим размерам больше длины волны электронного луча, а поэтому они становятся видимыми в электронном микроскопе, что позволяет измерять коллоидные частицы, а также определять их реальную форму.

3 Поверхностные явления и адсорбция

В 1777 году Фонтана и Шееле обнаружили, что древесный уголь может поглощать различные газы в объеме, большем объема самого угля. Позднее *концентрирование вещества на поверхности раздела фаз* получило название *адсорбция*.

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а адсорбирующееся вещество – *адсорбатом*. Количественно адсорбция A выражается в моль/г (количество адсорбата, поглощенного 1 г адсорбента) или моль/м² (количество адсорбата, поглощенного 1 м² поверхности адсорбента).

Обычно адсорбцию характеризуют графически тремя способами:

1) изобара (изопикна), 2) изотерма, 3) изостера адсорбции.

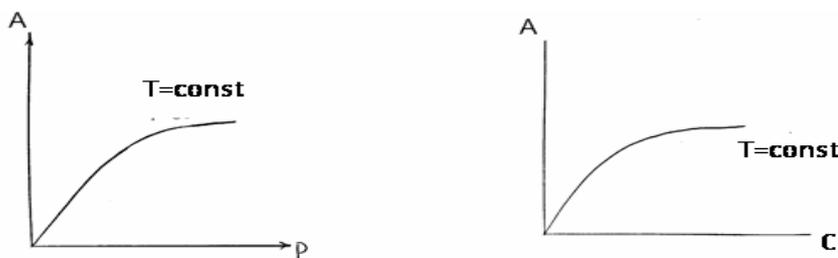


Рисунок 3.1 – Изотерма адсорбции $A = f(P)$, $A = f(C)$

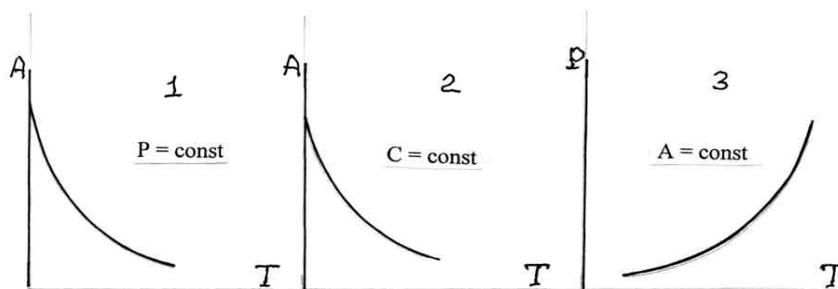


Рисунок 3.2 – Изобара (1), изопикна (2), изостера (3) адсорбции

Различают два вида адсорбции: физическую и химическую. Физическая адсорбция обусловлена слабыми физическими силами межмолекулярного притяжения между молекулами адсорбата и адсорбента. Она протекает с высокой скоростью даже при низких температурах, т.к. не требует энергии активации. Физические силы действуют на значительных расстояниях от поверхности адсорбента, а поэтому они способны удерживать несколько слоёв

адсорбированных молекул на поверхности адсорбента. Следовательно, физическая адсорбция полимолекулярная. Физическая адсорбция – процесс всегда экзотермический. *Теплота, выделяющаяся в процессе адсорбции, называется теплотой адсорбции.*



где Q – теплота адсорбции.

В соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса (десорбции) и величина физической адсорбции при этом уменьшается.

При химической адсорбции между молекулами адсорбата и адсорбента образуется прочная химическая связь. Поэтому в отличие от физической адсорбции хемосорбция необратима. Хемосорбция идёт с заметной скоростью лишь при повышенных температурах, так как для её протекания требуется энергия активации.

Химическая адсорбция, подобно химическим реакциям, может быть как экзотермической, так и эндотермической.

3.1 Адсорбция на поверхности газ – твердое тело

3.1.1 Эмпирическое уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха

Графически изотерма адсорбции напоминает параболу, а поэтому для ее описания Фрейндлих предложил уравнение:

$$A = kP^{\frac{1}{n}}, \quad (3.1)$$

где A – адсорбция (моль/г);

P – равновесное давление адсорбата;

k, 1/n – константы.

Постоянная 1/n для многих адсорбентов и адсорбатов колеблется в пределах от 0,1 до 0,5. Константа K зависит от природы адсорбата и изменяется в широких пределах. Графически это уравнение выражается следующим образом (рисунок 3.3):

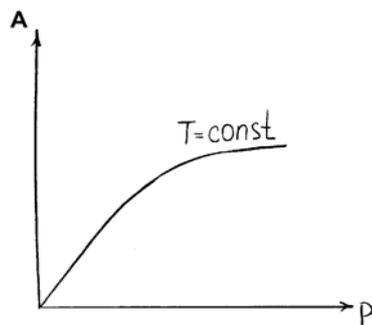


Рисунок 3.3 – Изотерма адсорбции Фрейндлиха

Для нахождения констант уравнения Фрейндлиха его логарифмируют:

$$\lg A = \lg K + 1/n \lg P \quad (3.2)$$

Последнее уравнение (3.2) – прямая линия в координатах $\lg A = f(\lg P)$

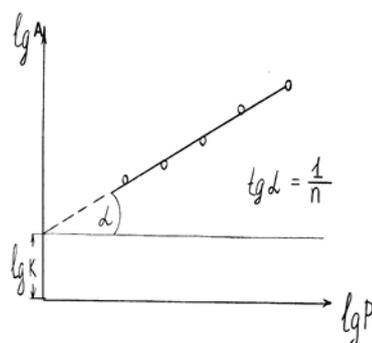


Рисунок 3.4 – Изотерма адсорбции Фрейндлиха в логарифмических координатах

Однако уравнение Фрейндлиха описывает лишь часть изотермы адсорбции, область средних давлений (или концентраций). В области низких и высоких давлений (или концентраций) это уравнение неприменимо.

3.1.2 Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

В 1915 году американский ученый Ленгмюр разработал теорию, на основании которой вывел уравнение, описывавшее всю изотерму адсорбции. Ленгмюр исходил из следующих предпосылок:

- 1) адсорбция происходит под действием сил, близких по своей природе к химическим;
- 2) адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а лишь на отдельных участках – активных центрах (это углы и ребра кристаллов, впадины и выступы на поверхности, дефекты кристаллической решетки);
- 3) активный центр способен адсорбировать только одну молекулу;

4) адсорбированная молекула может переходить в газовую фазу, а ее место может занять другая молекула адсорбата;

5) молекулы газа на поверхности адсорбента не взаимодействуют друг с другом.

Если общее число активных центров адсорбента принять равным единице, а через Θ обозначить долю занятых активных центров, то $(1 - \Theta)$ – доля свободных активных центров. За единицу времени число адсорбированных молекул n пропорционально давлению адсорбата P и доле свободных активных центров $(1 - \Theta)$:

$$n_{\text{ад}} = k_1 (1 - \Theta) P . \quad (3.3)$$

Число молекул, переходящих с поверхности в газовую фазу в единицу времени (число десорбирующихся молекул), пропорционально числу занятых активных центров:

$$n_{\text{дес}} = k_2 \Theta$$

(3.4) При установившемся равновесии

$$n_{\text{дес}} = n_{\text{ад}} \quad \text{или} \quad k_1(1 - \Theta) P = k_2 \Theta, \quad (3.5)$$

откуда

$$\Theta = \frac{k_1 P}{k_2 + k_1 P} = \frac{(k_1/k_2)P}{1 + (k_1/k_2)P} = \frac{bP}{1 + bP} , \quad (3.6)$$

где $k_1/k_2 = b$ – константа адсорбционного равновесия.

В то же время долю занятой поверхности можно выразить таким образом:

$$\Theta = \frac{A}{A_{\infty}}, \quad (3.7)$$

где A – величина адсорбция при доле занятых активных центров Θ ;

A_{∞} – предельная адсорбция при $\Theta = 1$ (когда все активные центры адсорбента заняты молекулами адсорбата).

$$\Theta = \frac{A}{A_{\infty}} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (3.8)$$

или

$$A = A_{\infty} \frac{bP}{1 + bP}. \quad \text{уравнение Ленгмюра} \quad (3.9)$$

3.1.3 Анализ уравнения Ленгмюра

Ленгмюр показал, что это уравнение справедливо в области низких, средних и высоких давлений, т.е. описывает всю изотерму адсорбции. Она содержит три участка (рисунок 3.5):

- 1) ОА – линейный (в области низких давлений);
- 2) АВ – криволинейный (в области средних давлений);
- 3) ВС – линейный (параллелен оси давлений) в области высоких давлений.

В области низких давлений $bP \ll 1$, поэтому в знаменателе уравнения Ленгмюра этим членом можно пренебречь (с небольшой погрешностью). При этом уравнение Ленгмюра принимает вид

$$A = A_{\infty} b P. \quad (3.10)$$

Поскольку A_{∞} и b константы, то формула (3.10) принимает вид $A = k P^1$. Это уравнение прямой линии (участок ОА рисунок 3.5)

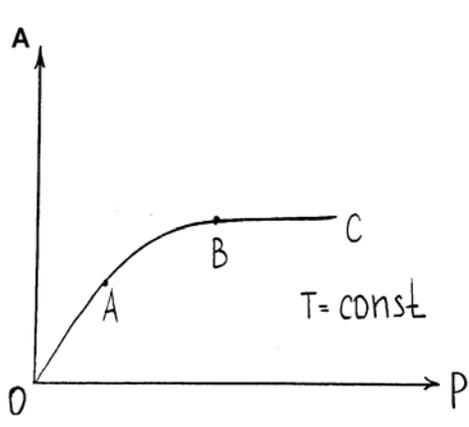


Рисунок 3.5 – Изотерма адсорбции Ленгмюра

В области высоких давлений $bP \gg 1$, тогда $A = A_{\infty} = k \cdot P^0$, т.е. адсорбция постоянна и не зависит от давления (участок ВС).

Анализ показал, что при низких давлениях адсорбция прямо пропорциональна P^1 , а при высоких давлениях – P^0 . Следовательно, в области средних давлений адсорбция пропорциональна давлению в дробной степени $P^{1/n}$

(криволинейный участок АВ), как в уравнении Фрейндлиха. Таким образом, уравнение Ленгмюра описывает всю изотерму адсорбции.

3.1.4 Нахождение констант уравнения Ленгмюра

С этой целью уравнение Ленгмюра (3.9) преобразуют, взяв обратную величину в левой и правой частях:

$$\frac{1}{A} = \frac{(1 + bp)}{A_{\infty} bp} \quad (3.11)$$

$$\text{Тогда: } 1/A = 1/A_{\infty} + [1/A_{\infty} b](1/P) \quad (3.12)$$

Полученное уравнение – прямая линия в координатах $1/A = f(1/P)$.

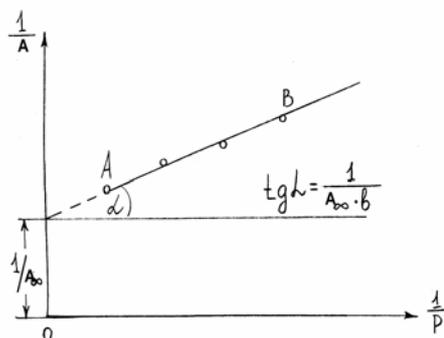


Рисунок 3.6 – Изотерма адсорбции Ленгмюра в линейных координатах

Если прямую линию экстраполировать, то при $1/P \rightarrow 0$ получим на оси ординат величину $1/A_{\infty}$, а следовательно, найдем константу A_{∞} . Зная A_{∞} , рассчитывают очень важную характеристику адсорбента – его удельную поверхность. *Удельная поверхность – это поверхность 1г адсорбента:*

$$S_{уд} = A_{\infty} N_A S_0, \quad (3.13)$$

где N_A – число Авогадро; S_0 – площадь одной молекулы адсорбата на поверхности адсорбента (справочная величина).

Таким образом, теория Ленгмюра впервые предложила метод экспериментального определения удельной поверхности, этой важной характеристики адсорбента. Типичные адсорбенты – оксид алюминия, силикагель, активированный уголь – имеют $S_{уд} = 200 \div 400 \text{ м}^2/\text{г}$ за счет высокой пористости и развитой внутренней поверхности пор. Вторая константа уравнения Ленгмюра b – константа адсорбционно-десорбционного равновесия – характеризует близость по полярности адсорбента и адсорбата. Если угол между прямой АВ и осью абсцисс обозначить через α , то $\text{tg} \alpha = 1/(A_{\infty} b)$. Поскольку A_{∞} уже известна, легко рассчитать величину b . Чем ближе адсорбат

и адсорбент по полярности, тем лучше протекает адсорбция и тем больше константа b .

3.1.5 Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

Первым теорию полимолекулярной адсорбции предложил Поляни в 1915 г. Согласно этой теории по опытным данным зависимости адсорбции A от давления паров адсорбата в газовой фазе можно получить характеристическую кривую: зависимость адсорбционного потенциала ϵ от адсорбционного объёма. По полученной характеристической кривой расчетным путём, без дополнительного эксперимента можно построить изотермы адсорбции данного адсорбата на данном адсорбенте для любой другой температуры. Несмотря на это и другие достоинства этой теории, она имеет существенные недостатки:

- 1) не позволяет найти удельную поверхность адсорбента;
- 2) не даёт информации о характере пористой структуры адсорбента.

Важным шагом в совершенствовании теории полимолекулярной адсорбции явилась теория БЭТ. Её название определяется первыми буквами фамилий авторов: Брунауэр, Эммет и Теллер. Авторы исходили из следующих предпосылок:

- 1) на поверхности адсорбента имеются энергетически равноценные активные центры;
- 2) адсорбционные силы – физические, дальнедействующие, а поэтому адсорбция является полимолекулярной;
- 3) взаимодействие молекул адсорбата по горизонтали отсутствует;
- 4) теплота адсорбции всех слоёв, кроме первого (Q_1), равна теплоте конденсации (Q_L):
$$Q_1 > Q_2 = Q_3 = Q_4 = \dots = Q_L.$$

Основополагающим является положение о том, что полимолекулярные слои адсорбата образуются уже в самом начале адсорбции при низких давлениях паров адсорбата. Теория позволяет вывести уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции:

$$A = \frac{A_m C P / P_s}{(1 - P / P_s)[1 + (C - 1)P / P_s]} \quad (3.14)$$

где A_m – ёмкость монослоя (моль/г)

$$C \quad - \text{ константа,} \quad C = K \exp\left(\frac{Q_1 - Q_L}{RT}\right) \quad (3.15)$$

K – константа,

$Q_1 - Q_L$ – чистая теплота адсорбции.

Для нахождения констант A_m, C уравнения БЭТ его дают в виде

$$\frac{P/P_s}{A(1 - P/P_s)} = \frac{1}{A_m C} + \frac{C-1}{A_m C} \cdot \frac{P}{P_s} \quad (3.16)$$

Это уравнение прямой линии (рисунок.3.7) в координатах:

$$(P/P_s) / [A(1 - P/P_s)] = f(P/P_s) :$$

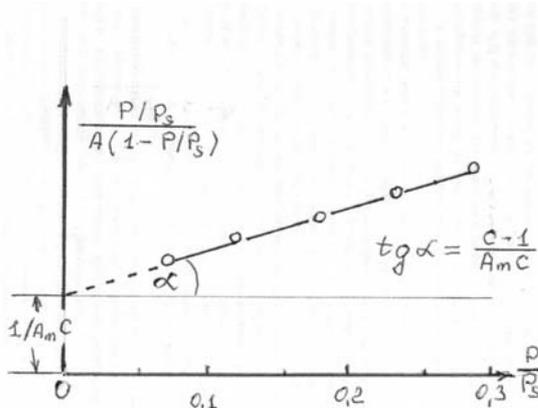


Рисунок 3.7 – Уравнение БЭТ в линейной форме

По графику находят константы уравнения БЭТ – C и A_m . Зная емкость монослоя A_m , рассчитывают удельную поверхность адсорбента: $S_{уд} = A_m S_0 N_A$.

Площадь занимаемую одной молекулой на поверхности адсорбента S_0 , находят по справочнику или рассчитывают по формуле

$$S_0 = 1.091 \left(\frac{M}{\rho \cdot N_A} \right)^{\frac{2}{3}} 10^{16} \text{ \AA}^2. \quad (3.17)$$

Удельную поверхность адсорбентов рассчитывают по опытным данным адсорбции в интервале давлений паров адсорбата $P/P_s = 0,05 \div 0,3$. При $P/P_s < 0,05$ имеются отклонения от теории из-за неоднородности поверхности. При $P/P_s > 0,3$ появляются отклонения из-за бокового взаимодействия молекул адсорбата на поверхности адсорбента.

Надёжные величины A_m (значит, и $S_{уд}$) по теории БЭТ получаются для изотерм адсорбции вогнутых относительно оси ординат (ось А) (рисунок 3.8а).

Для изотерм адсорбции выпуклых относительно оси абсцисс (ось P/P_s) (рисунок 3.8 б) уравнение БЭТ не применимо.

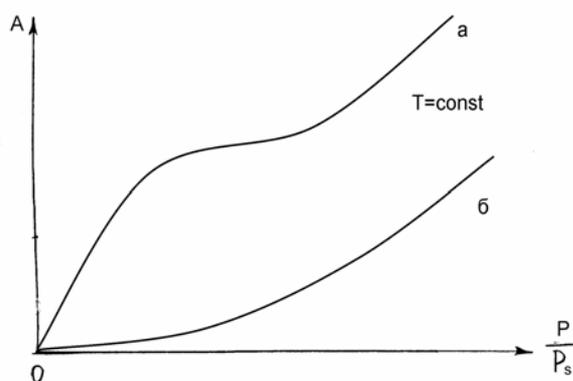


Рисунок 3.8 – Выпуклая (а) и вогнутая (б) изотермы полимолекулярной адсорбции по отношению к оси абсцисс

Если энергия взаимодействия адсорбат – адсорбат и адсорбат – адсорбент примерно равны, то в этом случае величина константы C незначительна и составляет $C \approx 1$. Надёжность определения величины ёмкости монослоя A_m при $C \rightarrow 1$ (а значит, и $S_{уд}$) резко снижается: $A_m = \frac{C-1}{C \cdot \text{tg} \alpha}$. В таких условиях уравнение БЭТ не применимо.

Теория БЭТ позволяет рассчитать не только удельную поверхность адсорбента $S_{уд}$ в случае полимолекулярной адсорбции, но и даёт характеристику пористой структуры адсорбента. Она позволяет построить кривую распределения объёма пор адсорбента по их размерам. Характер пористости адсорбентов и катализаторов имеет большое значение не только в смысле доступности пор для молекул разного размера, но и для кинетики процессов адсорбции и катализа. Поэтому всякое исследование адсорбентов и катализаторов предусматривает предварительную характеристику их пористой структуры.

Кривые распределения объёма пор по радиусам для адсорбентов разного типа представлены на рисунке 3.9

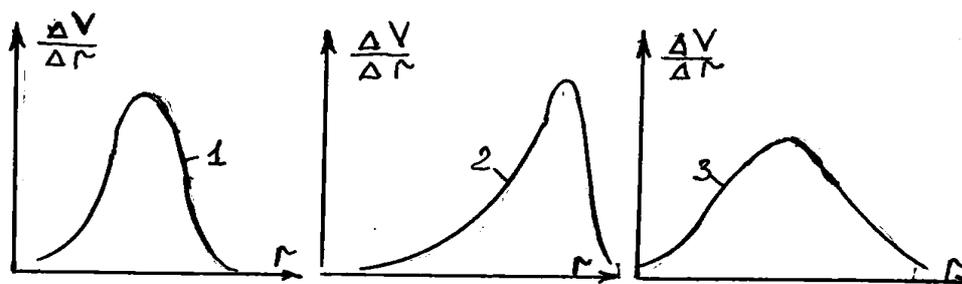


Рисунок 3.9 – Кривые распределения объема пор по размерам:

- 1 – адсорбент мелкопористый (адсорбция адсорбатов с малыми молекулами – например, молекул воды, аммиака); 2 – крупнопористый адсорбент (адсорбция крупных молекул); 3 – адсорбент смешанной пористости

3.2 Адсорбция на границе газ – жидкость

Атомы или молекулы конденсированных фаз (жидкостей и твердых тел), находящиеся на поверхности, обладают большей энергией по сравнению с тако-выми в объеме фаз. Поскольку атомы или молекулы на поверхности связаны с

меньшим числом соседних атомов или молекул, чем в объеме фазы, то переход частиц (молекул или атомов) из объема фазы на поверхность связан с разрывом некоторых из них. Поэтому рост числа молекул или атомов на поверхности, т.е. увеличение поверхности раздела фаз требует затраты энергии, которая идет на разрыв существующих межмолекулярных связей и превращается в свободную поверхностную энергию атомов или молекул.

Работа по созданию единицы новой поверхности или эквивалентная ей свободная энергия единицы поверхности называется поверхностным натяжением. Оно обозначается буквой σ и измеряется в Дж/м².

Обратный процесс уменьшения поверхности будет протекать самопроизвольно, поскольку по второму закону термодинамики сопровождается уменьшением энергии Гиббса этой системы. Именно этим (наименьшая поверхность при данном объеме) объясняется сферическая форма капель жидкостей в условиях невесомости. Поверхностное натяжение зависит от температуры и наличия примесей.

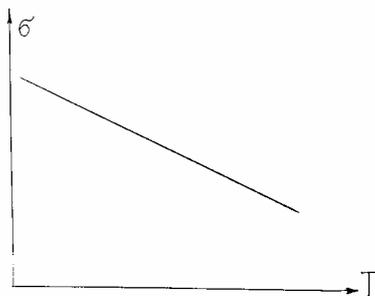


Рисунок 3.10 – Зависимость поверхностного натяжения от температуры

С ростом температуры поверхностное натяжение линейно понижается. (рисунок 3.10). Вблизи $T_{кр}$ (критическая температура) линейный ход нарушается, а поверхностное натяжение становится равным нулю.

Все вещества, по их влиянию на поверхностное натяжение, можно поделить на два типа.

1 Вещества, повышающие поверхностное натяжение жидкостей, называются поверхностно-инактивными (ПиАВ). Для воды – это электролиты.

2 Вещества, понижающие поверхностное натяжение жидкостей, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ)

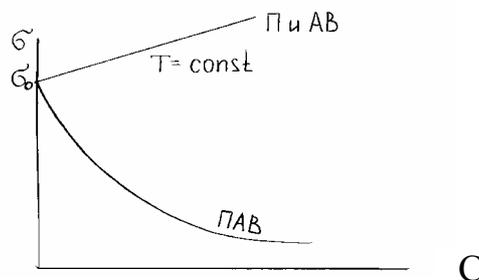


Рисунок 3.11 – Изотермы поверхностного натяжения для поверхностно-активных и поверхностно-инактивных веществ

Молекула ПАВ имеет характерное строение. Она состоит из двух частей:

1) неполярный радикал (алифатический, ароматический или их сочетание);

2) полярная группа (-ОН, -NH₂, -COOH, -OSO₃H и т.п.).

Схематически молекулы ПАВ изображают таким образом: ————О ,

где ———— неполярный радикал;

О — полярная группа.

Поскольку полярные группы имеют большое сродство к полярным, а неполярные радикалы – к неполярным средам, *то молекулы ПАВ являются дифильными*. Примером классического ПАВ является мыло : $C_{17}H_{35}COONa$.

Графически влияние концентрации ПАВ в растворе на поверхностное натяжение при постоянной температуре выражается изотермой поверхностного натяжения (рисунок 3.11). Все ПАВ можно разделить на группы (рисунок 3.12).

Ионогенные ПАВ в растворе диссоциируют на ионы, а неионогенные в растворе находятся в виде молекул. В анионоактивных ПАВ поверхностной активностью обладает анион, образующийся при диссоциации ПАВ. Например, додецилсульфат натрия диссоциирует: $C_{12}H_{25}OSO_3Na \rightarrow C_{12}H_{25}OSO_3^- + Na^+$ При этом поверхностной активностью в растворе обладает анион: $C_{12}H_{25}OSO_3^-$.

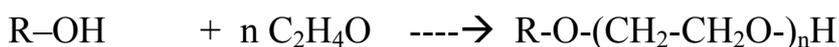
Катионоактивные ПАВ, например, хлористый октадециламмоний, $C_{18}H_{37}NH_3Cl$ диссоциируют $C_{18}H_{37}NH_3Cl \rightarrow C_{18}H_{37}NH_3^+ + Cl^-$ с образованием поверхностно-активного катиона $C_{18}H_{37}NH_3^+$. Из всех видов ПАВ это наиболее токсичные и наименее биологически разлагаемые вещества.

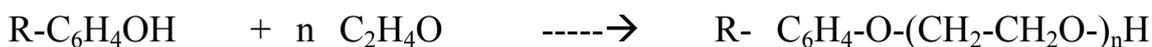
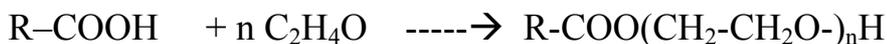
Амфотерные ПАВ содержат в составе молекулы и кислотную, и основную группы. В зависимости от pH раствора эти ПАВ ведут себя в растворе как катионные при ($pH < 4$). При $pH = 9 \div 12$ – как анионные. В интервале $pH = 4 \div 9$ эти ПАВ ведут себя как неионогенные.

К амфотерным относят природные ПАВ – аминокислоты и белки. Из синтетических веществ – алкиламиноуксусные кислоты, например, $C_{16}H_{33}NH-CH_2-COOH$ – цетиламиноуксусная кислота.

Амфотерные ПАВ обладают хорошими моющими свойствами, но из-за высокой стоимости применяются в основном в составе шампуней и косметических средств.

Неионогенные ПАВ в растворе не диссоциируют на ионы, а находятся в виде молекул. К такому виду ПАВ относятся продукты взаимодействия спиртов, карбоновых кислот, алкилфенолов и некоторых других веществ с окисью этилена.





R – радикал, который содержит 12 ÷ 18 атомов углерода

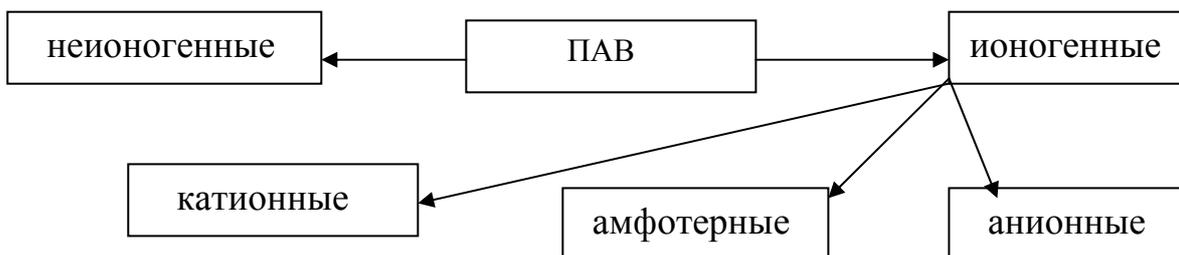


Рисунок 3.12 – Виды поверхностно-активных веществ

Влияние концентрации ПАВ на поверхностное натяжение выражается эмпирическим уравнением Шишковского:

$$\sigma_0 - \sigma = a \ln(1 + bc) \quad (3.18)$$

σ_0, σ – поверхностное натяжение растворителя и раствора, соответственно

a – константа для всего гомологического ряда ПАВ;

b – константа для данного гомолога.

Разные ПАВ сравнивают по их поверхностной активности, которую в честь Гиббса обозначают через G и выражают формулой: $G = -(d\sigma / dc)$ (3.19)

В водных растворах гомологического ряда жирных кислот при переходе от низшего гомолога к высшему поверхностная активность увеличивается в 3 - 3,5 раза. Эта формулировка получила название правила Траубе.

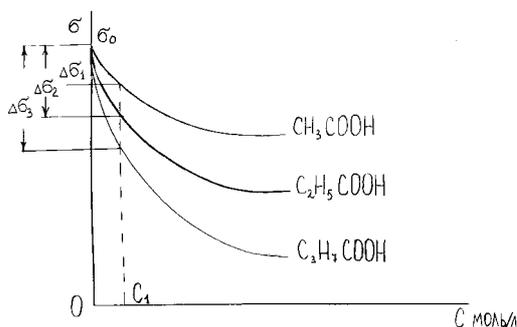


Рисунок 3.13 – Графическая иллюстрация правила Траубе

$$G_{n+1} / G_n = 3,2 \quad (3.20)$$

При одинаковой концентрации раствора понижение поверхностного натяжения усиливается при переходе от уксусной кислоты к масляной. Изучение сущности

этого явления показало, что изменение поверхностного натяжения раствора объясняется тем, что концентрация ПАВ в объеме раствора и на поверхности газ – жидкость различная. Молекулы ПАВ самопроизвольно накапливаются на поверхности раздела фаз. Свободная энергия F поверхности жидкости определяется произведением:

$$F = \sigma \cdot S, \quad (3.21)$$

где σ – поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение ПАВ заметно ниже, чем поверхностное натяжение наиболее распространенного растворителя – воды. Поверхностное натяжение воды (при $t = 20$ °C) и некоторых ПАВ указаны в таблице 3.1.

Таблица.3.1 – Поверхностное натяжение воды и некоторых ПАВ

Вещество	H ₂ O	C ₄ H ₉ OH	C ₅ H ₁₁ OH	C ₃ H ₇ COOH	C ₆ H ₅ NH ₂
$\sigma,$ Дж/м ² ·10 ³	72,7	24,6	25,6	26,7	42,9

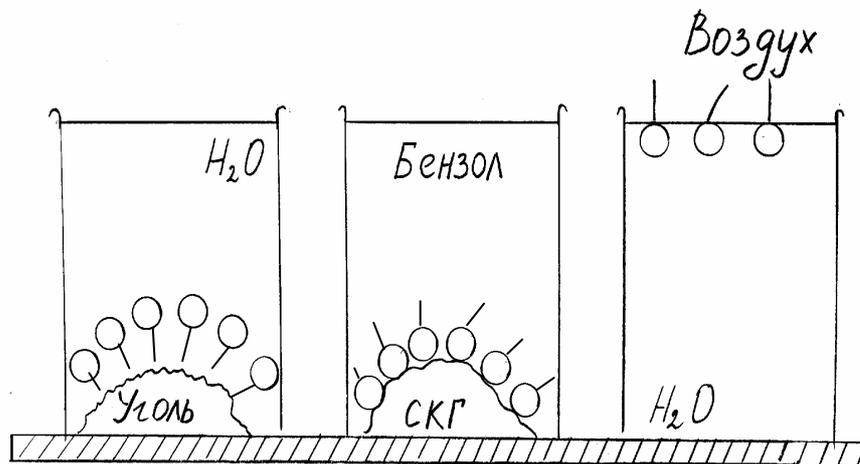
Поэтому понижение поверхностного натяжения растворителя в присутствии ПАВ можно объяснить концентрированием молекул ПАВ на поверхности раздела фаз жидкость – газ, т.е. адсорбцией молекул ПАВ.

Связь между молярной концентрацией молекул ПАВ в объеме раствора, величиной адсорбции и поверхностной активностью установлена Гиббсом термодинамическим методом:

$$A = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \quad (3.22)$$

Из уравнения следует, что адсорбция положительна ($A > 0$), если $d\sigma/dc < 0$, т.е. с ростом концентрации раствора C поверхностное натяжение σ уменьшается. Такая зависимость характерна для поверхностно-активных веществ.

Исследования Гаркинса и Ленгмюра показали, что при адсорбции дифильные молекулы ПАВ ориентируются на поверхности раздела фаз полярными группами в родственную полярную среду, а неполярными радикалами – в неполярную (рисунки 3.14).



Вода, силикагель (скг) – полярные фазы

Бензол, уголь, воздух – неполярные фазы

Рисунок 3.14 – Ориентация молекул ПАВ на поверхности раздела фаз

Ленгмюр в 1917 году показал, что из уравнения Шишковского (3.18) с помощью уравнения Гиббса (3.22) можно получить уравнение Ленгмюра:

$$\sigma_0 - \sigma = a \ln(1 + bc). \quad (3.18)$$

Это уравнение продифференцируем, помня, что σ_0 и a являются постоянными величинами. Тогда получим:

$$-d\sigma = ab \frac{dc}{1 + bc}, \quad (3.23)$$

откуда выразим величину поверхностной активности $-d\sigma/dc$:

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{ab}{1 + bc}. \quad (3.24)$$

Подставив значение $-d\sigma/dc$ в уравнение Гиббса, получим:

$$A = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{c}{RT} \cdot \frac{ab}{1 + bc} = \frac{a}{RT} \cdot \frac{bc}{1 + bc}. \quad (3.25)$$

Обозначим a/RT , где все величины являются постоянными, через константу A_∞ . Тогда получим уравнение Ленгмюра:

$$A = A_\infty \cdot \frac{bc}{1 + bc}. \quad (3.26)$$

Поскольку A_{∞} в уравнении Ленгмюра соответствует константе a в уравнении Шишковского, то A_{∞} постоянна для всех членов гомологического ряда, а величина b меняется при переходе от одного гомолога к другому.

3.3 Коллоидные ПАВ

Все ПАВ, согласно Ребиндеру, можно разделить на два класса.

1 Истинно растворимые в воде ПАВ. Полярные группы этих ПАВ недостаточно гидрофильны, а углеводородные радикалы невелики. Они обладают высокой поверхностной активностью, но их практическое применение в качестве ПАВ весьма ограничено.

2 Коллоидные ПАВ. Эти ПАВ имеют полярные группы высокой гидрофильности и достаточно большой углеводородный, гидрофобный радикал. Такие ПАВ обладают незначительной истинной растворимостью в воде, а при более высоких концентрациях образуют в ней термодинамически равновесные коллоидные системы. Такие ПАВ находятся в растворе не только в виде молекул или ионов, но и в виде мицелл. Они получили название *коллоидные ПАВ* и нашли широкое практическое применение.

Таким образом, коллоидные ПАВ в зависимости от внешних условий (концентрации, температуры, рН среды, введения электролитов) могут образовывать истинные растворы, золи и даже гели. В таких системах возможен обратимый переход: *истинный раствор* \leftrightarrow *золь* \leftrightarrow *гель*.

Таковыми же свойствами обладают некоторые красители, танины (дубильные вещества). Увеличивая, например, концентрацию раствора в таких системах, можно получать гомогенные растворы с молекулярной степенью дисперсности. При дальнейшем увеличении концентрации такого раствора можно получить гетерогенную систему (коллоидный раствор), мицеллы которого состоят из множества молекул. Такие системы относятся к лиофильным коллоидным системам. Они обладают типичными свойствами коллоидных систем – гетерогенностью и высокой дисперсностью, но в отличие от лиофобных коллоидов термодинамически равновесны и агрегативно устойчивы без стабилизаторов.

3.3.1 Мицеллообразование в растворах ПАВ

При достижении некоторой концентрации в растворе из молекул ПАВ начинают образовываться агрегаты молекул, которые называются мицеллами. *Минимальная концентрация раствора ПАВ, при которой происходит образование мицелл, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).* Сначала в растворе образуются небольшие по размерам, сферические мицеллы – *мицеллы Гартли.*

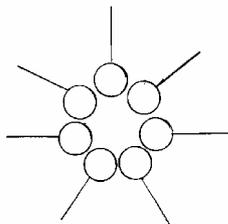


Рисунок 3.15 – Строение мицеллы Гартли в неполярной среде

В случае роста концентрации ПАВ в растворе эти мицеллы увеличиваются в размерах, а их форма становится пластинчатой (*мицеллы Мак-Бена*).

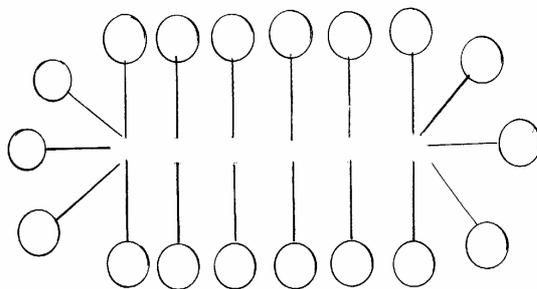


Рисунок 3.16 – Строение мицеллы Мак-Бена в полярной среде

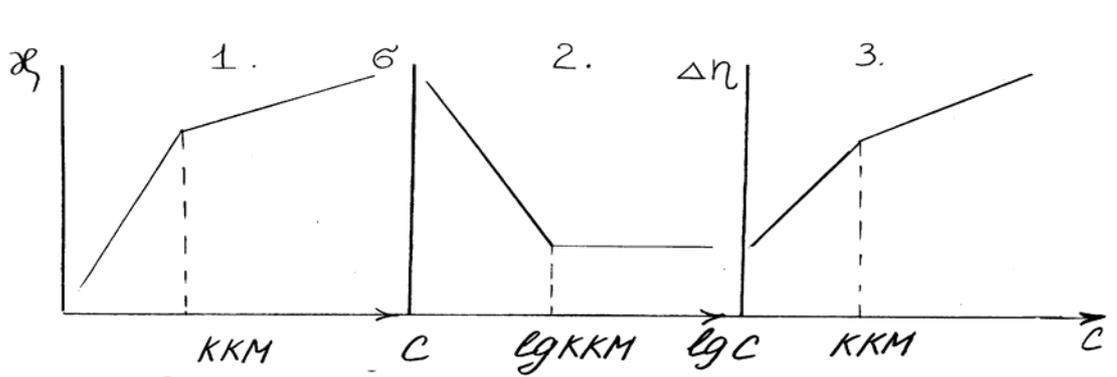
В водных мицеллярных растворах ПАВ наблюдается растворение нерастворимых в воде веществ (бензол, жиры, красители). *Это явление, получившее название солюбилизация, имеет важное практическое значение.*

Солюбилизация объясняется растворением водонерастворимых веществ не в воде, а в углеводородной (неполярной) части мицелл. Солюбилизация используется в процессах эмульсионной полимеризации, в эмульсионных жидкостях, фармацевтических препаратах и т.п.

3.3.2 Методы определения ККМ

ККМ – важная характеристика ПАВ. Она зависит от природы ПАВ, температуры, наличия электролитов, органических растворителей. Методы определения ККМ основаны на резком изменении свойств раствора (поверхностного натяжения, электропроводности, показателя преломления и др.), когда концентрация раствора становится выше ККМ. На кривой зависимости свойство - концентрация раствора в области ККМ имеет место излом. По этой точке излома определяют ККМ данного ПАВ.

На практике для определения ККМ ионогенных ПАВ используют кондуктометрию. Измеряя удельную электропроводность растворов κ получают график (рисунок 3.17.1). Интерферометрический метод используют для определения ККМ любых видов ПАВ. Измеряя разность показателей преломления Δn растворителя и раствора ПАВ строят график (рисунок 3.17.3).



- 1 – кондуктометрический метод (κ – удельная электропроводность раствора);
- 2 – метод измерения поверхностного натяжения раствора (σ);
- 3 – интерферометрический метод.

Рисунок 3.17 – Методы определения ККМ

Измеряя поверхностное натяжение растворов ПАВ разных типов по графику (рисунок 3.17. 2) в точке излома находят ККМ.

ККМ можно определять по солюбилизации жирорастворимых красителей. При достижении ККМ растворимость красителей резко возрастает, и при этом раствор ПАВ выше ККМ интенсивно окрашивается. Контроль солюбилизации можно вести по светорассеянию или спектрофотометрически.

3.3.3 Гидрофильно-липофильный баланс ПАВ

Свойства коллоидных ПАВ, а значит, области их применения определяются соотношением свойств полярной, гидрофильной группы и неполярного, липофильного углеводородного радикала. Это соотношение характеризуют с помощью *гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ)*.

В настоящее время отсутствует строгая теория, которая позволяла бы рассчитать численное значение величины ГЛБ на основе физико-химических свойств вещества или исходя из строения его молекулы. Практически пользуются полуэмпирической системой ГЛБ, предложенной Дэвисом. В соответствии с этой системой численное значение ГЛБ данного ПАВ можно рассчитать аддитивным сложением эмпирически найденных групповых чисел. Групповые числа гидрофильных групп приняты положительными, а гидрофобных, липофильных – отрицательными.

Таблица 3.2 – Значения некоторых групповых чисел молекул ПАВ

Группа	SO ₄ Na	COOK	COOH	-ОН	-О-	C ₂ H ₄ O	C ₃ H ₆ O	-CH ₃	-CF ₂ -
Групповое число	38,7	20,1	2,1	1,9	1,3	0,33	-0,15	-0,475	-0,87

Для расчета ГЛБ ПАВ предложена формула $ГЛБ = \sum ГЛБ_{гф} + \sum ГЛБ_{лф} + 7$, где $\sum ГЛБ_{гф}$, $\sum ГЛБ_{лф}$ – сумма групповых чисел гидрофильных (гф) и липофильных (лф) групп молекулы ПАВ.

Численные значения ГЛБ для различных ПАВ даются в справочниках. Большие величины ГЛБ соответствуют гидрофильным ПАВ, а малые значения ГЛБ характерны для липофильных ПАВ.

Таблица 3.3 – Нахождение области применения ПАВ по величине ГЛБ

Величина ГЛБ ПАВ	Область применения ПАВ
3 ÷ 6	Эмульгатор (стабилизатор) обратной эмульсии
7 ÷ 9	Смачиватель
10 ÷ 16	Эмульгатор (стабилизатор) прямой эмульсии
13 ÷ 15	Моющее средство

Следовательно, зная численное значение ГЛБ, можно правильно определить сферу его применения.

Таким образом, говоря о свойствах ПАВ, следует иметь в виду, что они способны не только понижать поверхностное натяжение, а также могут вызывать эмульгирование, пенообразование, смачивание, оказывать моющее и стабилизирующее действие.

3.4 Адсорбция на границе жидкость – твердое тело

Это наиболее сложный случай адсорбции, т.к. в этом случае она зависит от природы адсорбата, растворителя и адсорбента, пористой структуры адсорбента, концентрации адсорбата и температуры.

При этом следует различать два различных случая: адсорбцию молекул и адсорбцию электролитов.

Рассматривая адсорбцию из растворов на твердом адсорбенте, следует иметь в виду, что в процессе адсорбции молекулы растворителя и адсорбата являются конкурентами. По этой причине, чем хуже идет адсорбция молекул растворителя, тем лучше адсорбируется растворенное вещество. Исходя из термодинамических соображений, чем выше поверхностное натяжение растворителя, тем хуже его молекулы адсорбируются на твердом адсорбенте. По этой причине адсорбция на твердой поверхности лучше идет из водных растворов, чем из углеводородных или спиртовых.

Важным фактором, который оказывает влияние на адсорбцию из растворов на твердой поверхности, является природа адсорбата, т.е. его полярность. Зависимость адсорбции от полярности адсорбата выражается правилом уравнивания полярностей П.А.Ребиндера:

адсорбат С будет адсорбироваться на поверхности раздела фаз А и В, если своим присутствием в поверхностном слое он уравнивает разность полярностей фаз А и В.

Полярность вещества можно количественно характеризовать величиной диэлектрической проницаемости ϵ . Тогда правило уравнивания полярностей запишется следующим образом:

$$\epsilon_A > \epsilon_c > \epsilon_B \quad (3.27)$$

$$\varepsilon_A < \varepsilon_c < \varepsilon_B \quad (3.28)$$

Следовательно, адсорбция вещества С будет иметь место, если его диэлектрическая проницаемость является промежуточной между диэлектрическими проницаемостями веществ А и В.

Опыт показывает, что ароматические соединения адсорбируются лучше алифатических, а непредельные – лучше, чем насыщенные. С увеличением молекулярного веса адсорбата он лучше адсорбируется

Адсорбция из растворов на твердой поверхности существенным образом зависит от характера пористой структуры адсорбента. Для адсорбции больших по размерам молекул, например, красителей следует использовать крупнопористые адсорбенты, поскольку по геометрическим соображениям большие молекулы адсорбата не могут проникать в тонкие поры.

Адсорбция из растворов на твердом адсорбенте описывается уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра. В практических расчетах величины адсорбции на 1г адсорбента используют формулу

$$A = (c_0 - c_{\text{равн.}}) V/m \text{ моль/г}, \quad (3.29)$$

где c_0 и $c_{\text{равн.}}$ – начальная и равновесная концентрации раствора, моль/л;

V, m – объем раствора и масса адсорбента, соответственно.

Кроме пористой структуры адсорбента важное значение имеет его полярность. Поэтому все твердые адсорбенты можно разделить на два типа: гидрофильные и гидрофобные. Полярные адсорбенты (глина, силикагель, цеолиты) являются гидрофильными, а неполярные адсорбенты (уголь, сажа) – гидрофобными.

3.5 Смачивание, растекание, адгезия

Гидрофильными называются поверхности, смачиваемые водой. Поверхности, не смачиваемые водой, называются гидрофобными (или липофильными). Смачиваемость характеризуют углом смачивания. Известно правило, по которому, чем лучше растворитель смачивает твердую поверхность, тем хуже адсорбируется данный адсорбат из данного растворителя. При этом поверхность лучше смачивается той жидкостью, которая ближе к ней по полярности.



Рисунок 3.18 – Капля жидкости на твердой смачиваемой поверхности

Будет ли растекаться жидкость по поверхности твердого тела зависит от соотношения величин $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$, $\sigma_{жг}$. При равновесии равнодействующая всех сил равна нулю:

$$\sigma_{тг} - \sigma_{тж} - \sigma_{жг} \cos \theta = 0 \quad \text{Откуда получим уравнение}$$

Юнга:

$$\cos \theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг} \quad (3.30)$$

Чем меньше краевой угол θ , тем лучше жидкость смачивает поверхность.

Смачиваемость поверхности определяется соотношением сил когезии и адгезии. Силами когезии (слипания) назовем силы, действующие между молекулами внутри фазы, например, между молекулами жидкости внутри капли.

Силами адгезии (прилипания) назовем силы, действующие между молекулами, находящимися в разных фазах, например, между молекулами жидкости и молекулами твердой поверхности. Количественно когезию и адгезию характеризуют работой когезии (W_k) и работой адгезии (W_a) (рисунок 3.19).

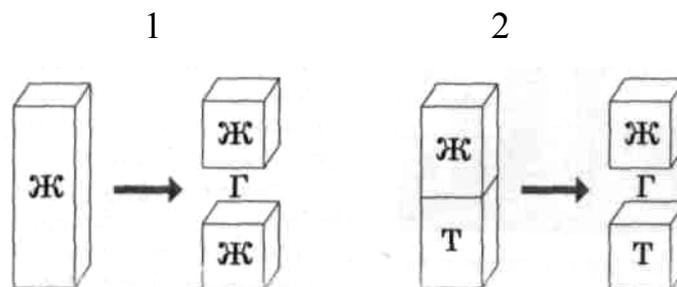


Рисунок 3.19 – Иллюстрация работы когезии(1) и работы адгезии(2)

Работа когезии – это работа разрыва однородной фазы, отнесенная к единице площади разрыва. При этом $W_k = 2\sigma_{жг}$. Работа адгезии W_a – работа разрыва мефазного поверхностного слоя, отнесенная к единице площади. Эта

работа затрачивается на образование двух новых поверхностей раздела: Ж – Г и Т – Г за счет исчезновения исходной межфазной поверхности Т – Ж:

$$W_a = \sigma_{жг} + \sigma_{тг} - \sigma_{тж} \quad (\text{уравнение Дюпре}) \quad (3.31)$$

Это уравнение не используется в практических расчетах W_a из-за трудности определения $\sigma_{тг}$ и $\sigma_{тж}$. Удобную для расчета W_a форму имеет соотношение, полученное сочетанием уравнения Дюпре с уравнением Юнга, которое дает уравнение Дюпре-Юнга: $W_a = \sigma_{жг} (1 + \cos \Theta)$. (3.32)

По этому уравнению работу адгезии W_a можно вычислить по найденным опытным путем величинам угла смачивания Θ и $\sigma_{жг}$.

Разность величин $W_a - W_k = f$ Гаркинс назвал коэффициентом растекания. Если $f > 0$, то имеет место растекание жидкости по поверхности (поверхность смачивается). Если $f < 0$, то растекание не происходит (жидкость не смачивает поверхность).

Гидрофильную поверхность можно сделать гидрофобной. Гидрофобизацию поверхности можно осуществить путем обработки ее кремнийорганическими жидкостями или раствором ПАВ.

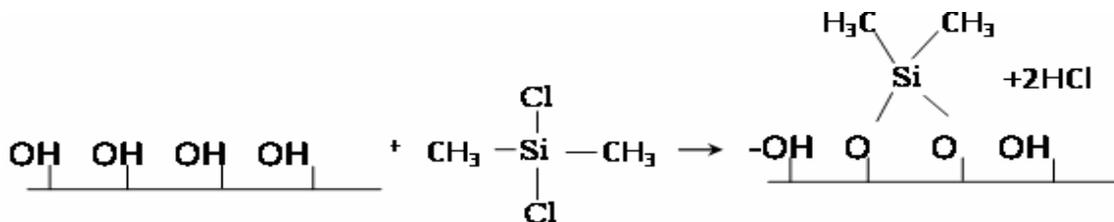


Рисунок 3.20 – Гидрофобизация гидрофильной поверхности под действием алкилхлорсилана

Технологические процессы склеивания, окраски, лакирования и другие основаны на адгезии и известны с давних пор. Эти явления играют важную роль в процессах фильтрации, сепарации сухих материалов, очистки поверхностей, напылении, в электрофотографии, при обработке растений пестицидами.

Адгезионные свойства оказывают иногда решающее влияние на выбор способа и условий изготовления, хранения, применения и транспортировки порошкообразных материалов. Эти свойства следует учитывать при

конструировании и изготовлении рабочих органов различных механизмов, предназначенных для работы с порошкообразными материалами.

На различных стадиях производства пищевых продуктов большое, а иногда решающее значение имеет взаимодействие пищевых масс с различными поверхностями, т.е. адгезия (прилипание). Нередко эффективность работы оборудования, качество продуктов, потери сырья и готовой продукции тесно связаны с величиной адгезионного взаимодействия.

Чаще всего адгезия пищевых масс выступает как нежелательное явление. При выпечке хлеба в результате адгезии происходит пригорание его к формам. А это ведет к потере части продукта, а также дополнительной ручной очистке форм. Следовательно, снижение или предотвращение адгезии пищевых масс дает экономию продовольственных, трудовых и энергетических ресурсов.

Снижение адгезии различных пищевых масс возможно путем замены рабочих металлических поверхностей оборудования на полимерные из низкоэнергетических материалов. При этом полимерные материалы должны быть инертными по отношению к пищевым массам и не оказывать отрицательного влияния на их качество. Базой для антиадгезионных материалов являются три группы полимеров:

Полиолефины. Из них особенно широко применяются полиэтилены $(-CH_2-CH_2-)_n$. Однако температурный интервал их применения невелик. Эти материалы не применяются при температуре выше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Широкое применение нашли *фторопласты* (торговое название фторлоны и фторопласты).

Фторопласт – 4 $(-CF_2 - CF_2 -)_n$, например, устойчив к агрессивным средам, термоустойчив и может применяться при $t \leq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Третью группу составляют *кремнийорганические соединения*. Они могут применяться в виде растворов, лаков, смол и различных композиций на их основе, например, эмалей.

Полимерные материалы придают антиадгезионные свойства тканевым и резиноканевым лентам, которые используются в качестве транспортеров. Обычно их обрабатывают кремнийорганическими составами.

Транспортерные ленты можно изготавливать из полимерных материалов. Полиэтилентерефталат, например, придает им высокую износостойкость при повышенной температуре и снижает адгезию контактных масс.

3.6 Адсорбция электролитов

Большое значение для адсорбции ионов имеет природа адсорбента. Хорошо адсорбируются ионы на поверхности твердых тел с ионной кристаллической решеткой или построенной из полярных молекул, т.е. на гидрофильных адсорбентах. На гидрофобных адсорбентах электролиты не адсорбируются или адсорбируются очень плохо.

Практически чаще всего приходится сталкиваться с адсорбцией ионов на поверхности кристалла. В общем случае адсорбция ионов на кристаллической поверхности подчиняется *правилам Пескова-Фаянса* :

1) *на твердой поверхности в первую очередь адсорбируются ионы, общие с ионами твердой поверхности;*

2) *ионы большей зарядности адсорбируются лучше, чем ионы меньшей зарядности, например:* $K^+ < Ca^{+2} < Al^{+3} < Th^{+4}$;

3) *из ионов одинаковой зарядности лучше адсорбируются ионы большего радиуса:* $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$.

Ионы большего радиуса легче поляризуются и менее гидратированы. Этим и объясняется их большая адсорбционная способность.

Адсорбция ионов на твердой поверхности сопровождается образованием двойного электрического слоя (ДЭС).

3.7 Ионный обмен

В 1850 году английские ученые Томпсон и Уэй обнаружили явление обмена ионами между почвой и водными растворами солей. Такой ионный обмен объясняется тем, что подвижные противоионы двойного электрического слоя на поверхности адсорбента(почвы) способны обмениваться на эквивалентное количество ионов того же знака, находящихся в растворе. Ионный обмен может наблюдаться не только в гетерогенных условиях (

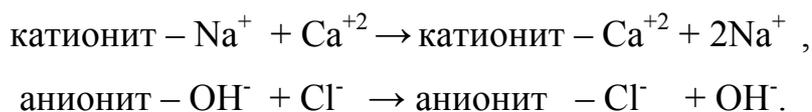
твердый адсорбент – раствор), но и студнях ВМС (типично гомогенных системах), где представление о поверхности раздела и ДЭС теряет физический смысл.

Ионнообменные адсорбенты, называемые ионитами, делятся на две группы: катиониты и аниониты. Катиониты способны обмениваться с раствором только катионами, а аниониты только анионами.

В последнее время синтезированы *амфотерные иониты*, которые в зависимости от pH среды могут вести себя и как катиониты, и как аниониты.

По происхождению иониты делятся на природные (шабазит, глауконит, апатит) , искусственные (пермутит, гели гидроксидов некоторых металлов) и синтетические иониты на основе органических смол, обладающих высокой ионообменной способностью и химической стойкостью.

Схему процесса ионообменной адсорбции можно изобразить следующим образом:



Ионообменная адсорбция протекает медленнее, чем молекулярная и зависит от природы ионита и иона-адсорбата. При ионном обмене может меняться pH среды. Ионный обмен описывается уравнением В.П. Никольского:

$$\frac{g_1^{1/Z_1}}{g_2^{1/Z_2}} = K \frac{a_1^{1/Z_1}}{a_2^{1/Z_2}} \quad (3.33)$$

где g_1, g_2 – содержание обменивающихся ионов в адсорбенте (моль-экв/г);

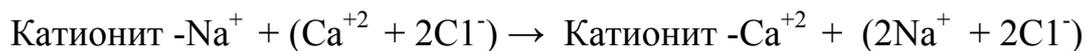
a_1, a_2 – активность обменивающихся ионов в растворе;

Z_1, Z_2 – валентность ионов;

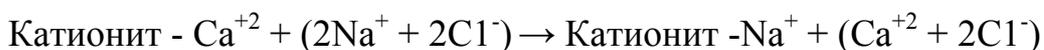
K – константа.

Ионный обмен имеет важное практическое значение. При крашении природных и синтетических волокон они адсорбируют из раствора окрашенные катионы красителя, выделяя эквивалентное количество ионов кальция или других металлов, которые всегда присутствуют в волокне. Обменная адсорбция находит применение для умягчения воды, удаления, выделения и

концентрирования ионов в растворе. Процесс умягчения воды катионитом можно представить схематически:



Отработанный в процессе умягчения воды катионит можно регенерировать путем обработки его концентрированным раствором NaCl:



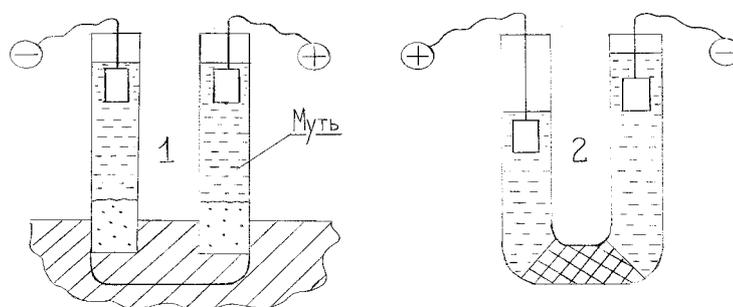
Регенерация ионитов в других процессах производится путем их обработки растворами кислот (регенерация катионитов) или щелочей (регенерация анионитов).

Иониты применяются для извлечения из растворов ионов радиоактивных элементов, улавливания из сточных вод предприятий ионов Cu^{+2} , Ag^+ , Cr^{+3} тяжелых или драгоценных металлов и т.д.

4. Электрические свойства дисперсных систем

4.1 Электрокинетические явления

В 1808 году профессор Московского университета Рейсс Ф.Ф. проделал два опыта, схематически изображенных на рисунке 4.1



1 – электрофорез

2 – электроосмос

Рисунок 4.1 – Опыты Рейсса

При наложении постоянного электрического поля он обнаружил перемещение воды через слой песка, который выступает в роли пористой мембраны, из одного колена U-образной трубки в другое. Во втором опыте Рейсс погрузил во влажную глину две стеклянные трубки, заполненные водой. В эти трубки он поместил электроды. При наложении электрического поля наблюдалось перемещение отрывающихся частичек глины к аноду. Именно этим объясняется появление легкой мути в трубке с анодом.

Перемещение жидкости через пористую мембрану (слой песка) под действием внешнего электрического поля получило название электроосмоса.

Перемещение частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля называется электрофорезом.

В 1859 году Квинке, а в 1878 году Дорн обнаружили явления, обратные электроосмосу и электрофорезу.

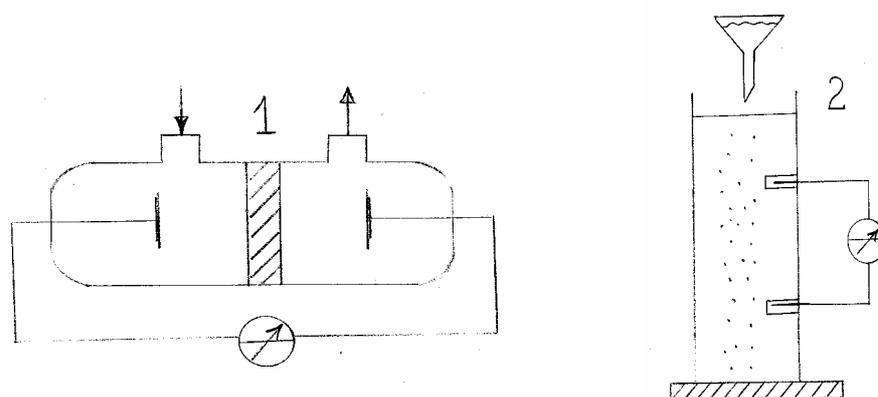


Рисунок 4.2 – Схема эффектов Квинке (1) и Дорна (2)

Квинке установил, что при продавливании воды под давлением P через пористую мембрану возникает разность потенциалов на электродах, расположенных по разные стороны от мембраны. При оседании частиц кварца в воде возникает разность потенциалов на электродах, расположенных на разной высоте. Эти явления получили названия соответственно *эффект Квинке (потенциал течения)* и *эффект Дорна (потенциал оседания)*.

Все эти четыре явления получили общее название – *электрокинетические явления*. На практике достаточно широкое применение нашли электрофорез и, в меньшей степени, электроосмос.

Опытные данные показывают, что электрокинетические явления очень чувствительны к электролитам: при их заметной концентрации в дисперсионной среде уменьшаются скорость электрофореза и электроосмоса, а иногда введение электролитов вызывает изменение направления движения фаз. Квинке первым предположил, что электрокинетические явления связаны с пространственным разделением зарядов у поверхности раздела фаз и образованием двойного электрического слоя.

4.2 Структура двойного электрического слоя

Двойной электрический слой (ДЭС) на поверхности раздела фаз может образоваться разными способами. Например, диссоциацией поверхностных ионогенных групп. Поверхность стекла в водном растворе заряжается отрицательно вследствие диссоциации молекул кремневой кислоты (рисунок 4.3).

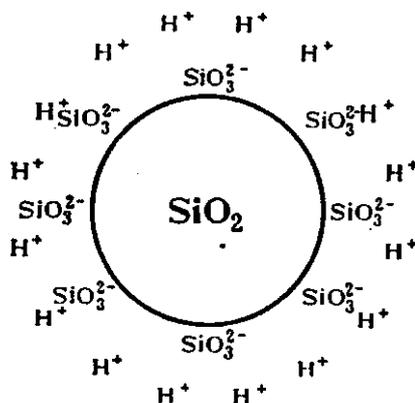


Рисунок 4.3 – Схема образования ДЭС путем поверхностной диссоциации молекул H_2SiO_3

Другой способ образования ДЭС – адсорбция ионов из раствора на поверхности раздела фаз или переход какого-то иона из одной фазы в другую. Например, при погружении цинковой пластинки в раствор $ZnSO_4$ поверхность пластинки приобретает отрицательный заряд за счет перехода ионов Zn^{+2} из металла в раствор.

Для описания явлений, связанных с наличием ДЭС, надо знать его структуру и взаимосвязь скачка потенциала на границе раздела фаз с величиной заряда поверхности.

4.2.1 Структура ДЭС по Гельмгольцу

Первые представления о строении ДЭС были высказаны Гельмгольцем в 1879 году. Поскольку в то время о существовании ионов в растворах было неизвестно, то Гельмгольц рассматривал ДЭС как плоский конденсатор. Одна пластина этого конденсатора образована заряженной твердой поверхностью, а другая – внешняя обкладка – расположена в жидкости параллельно твердой поверхности на расстоянии, соответствующем примерно диаметру молекулы.

Даже для сферических коллоидных частиц (когда заряженная поверхность является искривленной) ДЭС можно рассматривать как плоский конденсатор, поскольку радиус коллоидных частиц ($\approx 10^{-5}$ см) почти в тысячу раз больше расстояния между обкладками плоского конденсатора ($\approx 10^{-8}$ см). По этой же причине Земля кажется нам плоской.

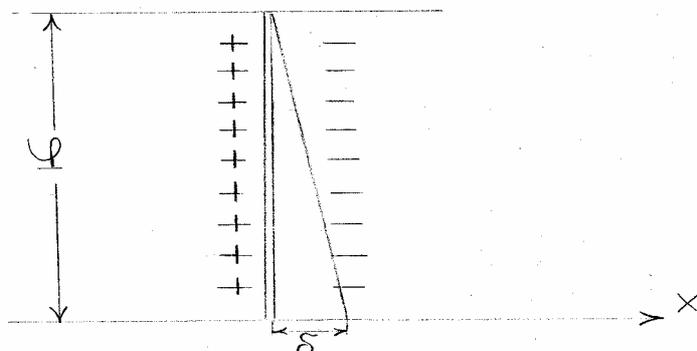


Рисунок 4.4 – Строение ДЭС по Гельмгольцу

В таком ДЭС потенциал падает линейно, как в плоском конденсаторе:

$$\sigma = \frac{\epsilon_{\text{абс}} \varphi}{4 \pi \delta}, \quad \epsilon_{\text{абс}} = \epsilon_{\text{отн}} \cdot \epsilon_0 \quad (4.1)$$

где δ – расстояние между обкладками;

φ – разность потенциалов между дисперсной фазой и раствором;

σ – поверхностная плотность электрических зарядов

$\epsilon_{\text{абс}}$ $\epsilon_{\text{абс}}$ – абсолютная диэлектрическая проницаемость среды

ϵ_0 – константа равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ ф/м

4.2.2 Модель ДЭС по Гуи – Чепмену

Такая простая модель ДЭС по Гельмгольцу удобна, но даже качественно очень часто не может объяснить наблюдаемые на практике явления. Поэтому теория строения ДЭС продолжала совершенствоваться. Большой вклад в создание этой теории внесли Гуи, Чепмен, Штерн, Фрумкин.

Первыми идею о подвижности противоионов в ДЭС высказали, независимо друг от друга, Гуи и Чепмен. По их мнению, каждый противоион двойного электрического слоя испытывает действие двух противоположных сил: кулоновского притяжения противоионов к твердой поверхности, которое уравновешивается тепловым (диффузным) рассеянием их. Установившееся

равновесное распределение противоионов характеризуется облаком зарядов с убывающей плотностью (при удалении от поверхности раздела фаз), подобное распределению плотности газов в атмосфере Земли. Авторы считали, что падение потенциала в двойном электрическом слое по мере удаления от поверхности раздела фаз происходит не линейно, а по плавной кривой (рисунок 4.5)

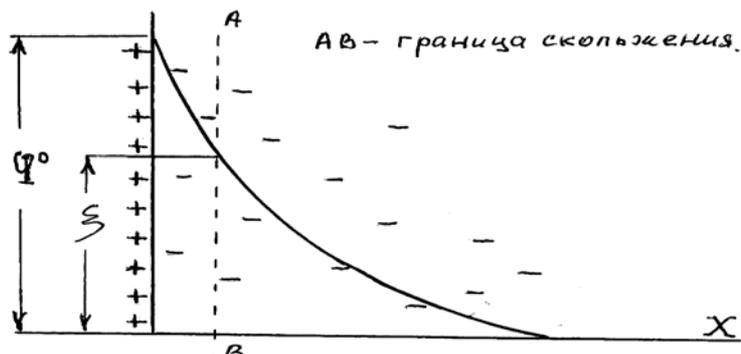


Рисунок 4.5 – Строение ДЭС по Гуи – Чепмену

Электрическое поле постепенно ослабевает по мере удаления от заряженной твёрдой поверхности, а поэтому и концентрация противоионов в ДЭС описывается уравнением

$$C_- = C_\infty \cdot e^{\frac{-F \cdot Z \cdot \psi_x}{RT}}, \quad (4.2)$$

где C_∞ – концентрация противоионов в объеме раствора (где $\psi_\infty = 0$);

F – число Фарадея;

Z – заряд иона;

R – газовая постоянная;

T – температура;

C_- – концентрация противоионов на расстоянии X от поверхности

Однако теория Гуи – Чепмена не могла объяснить явление перезарядки и некоторые другие опытные данные.

4.2.3 Строение ДЭС по Штерну

Современная теория ДЭС исходит из того, что равновесие в системе, где сосуществующие фазы имеют разные электрические потенциалы ϕ ,

определяется равенством электрохимических потенциалов ионов $\bar{\mu}_i$, которые связаны с их химическими потенциалами μ_i уравнением

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i \cdot e \cdot \varphi \cdot N_A, \quad (4.3)$$

где z – заряд иона с учетом знака;

e – заряд электрона;

N_A – число Авогадро;

$e \cdot N_A = F$ (число Фарадея).

При малой концентрации ионов n_i (число ионов/м³) условие равновесия может быть записано

$$\bar{\mu}_i = \mu_{i0} + RT \ln n_i + z_i \cdot e \cdot \varphi \cdot N_A. \quad (4.4)$$

Эта запись отражает три главных фактора, определяющих поведение ионов в системе, их молекулярное взаимодействие с окружающей средой (μ_{i0}), участие в тепловом движении ($RT \ln n_i$) и взаимодействие с электрическим полем ($ze\varphi N_A$).

При отсутствии поляризации поверхности изменение разности потенциалов между фазами всегда связано с изменением состава фаз. Дифференцирование соотношения дает уравнение Нернста:

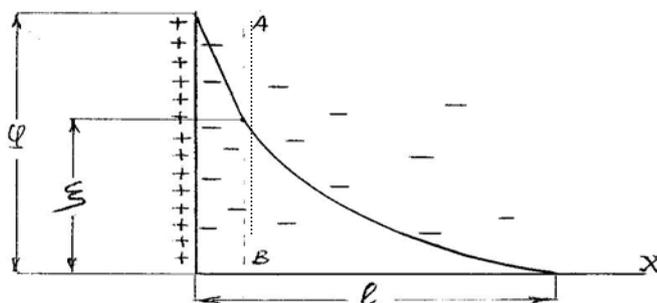
$$-d\varphi = \frac{RT}{zF} d \ln n_i. \quad (4.5)$$

В теории Гуи и Чепмена взаимодействие противоионов с ионами твердой поверхности описывается только кулоновскими силами притяжения и не учитывает адсорбции противоионов под действием некулоновских сил. Штерн в процессе развития теории Гуи и Чепмена ввел две новые предпосылки. Поскольку ионы имеют вполне определенные размеры, то центры противоионов не могут находиться от твердой поверхности на расстоянии меньшем, чем радиус гидратированного иона.

Одновременно Штерн ввел понятие адсорбционного потенциала, который выражает дополнительную (к кулоновской) энергию адсорбции иона. По теории Штерна слой противоионов, в свою очередь, состоит из двух составных частей:

1) слой Гельмгольца (адсорбционный слой) толщиной не более диаметра гидратированных противоионов;

2) слой Гуи (диффузный слой); его толщина может быть весьма значительной.



AB – граница скольжения; l – толщина ДЭС

Рисунок 4.6 – Строение ДЭС по Штерну

Толщина ДЭС зависит от концентрации и валентности ионов электролита в растворе. Эта зависимость выражается формулой

$$l = \frac{1}{\chi} = K \sqrt{\frac{\epsilon \cdot \Gamma}{\sum C_{oi} Z_i^2}}, \quad (4.6)$$

где K – коэффициент пропорциональности;

C_{oi} – концентрация данного иона в растворе за пределами ДЭС;

Z_i – заряд иона;

$l = 1/\chi$ – толщина ионной атмосферы.

Из формулы (4.6) следует, что повышение температуры усиливает тепловое движение молекул, ионов и вызывает увеличению толщины ДЭС. При этом особенно сильное влияние на сжатие двойного электрического слоя оказывает величина заряда ионов.

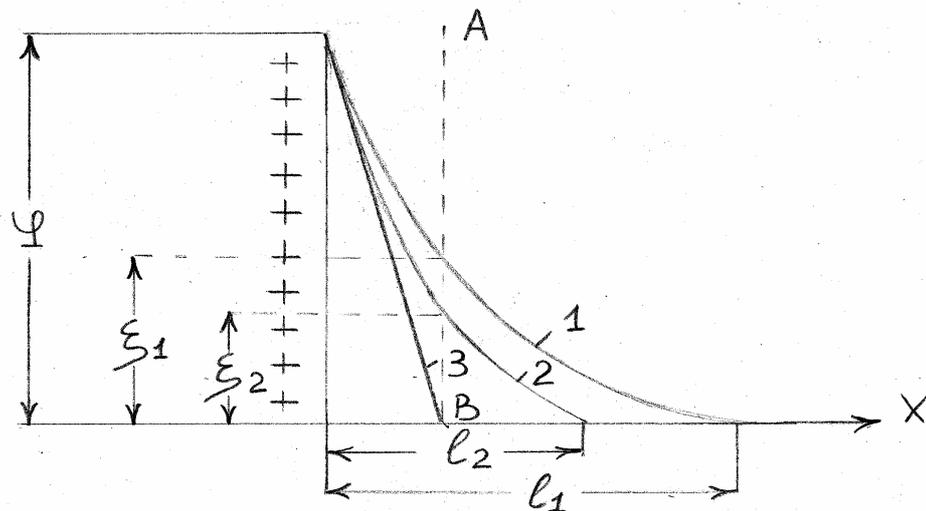


Рисунок 4.7 – Изменение потенциала в ДЭС при введении в золь индифферентного электролита

1 - в исходном золе; 2 - после введения малой порции электролита; 3 - после введения большой дозы электролита (в изоэлектрическом состоянии)

При введении индифферентных электролитов в золь (ионы такого электролита не способны достраивать кристаллическую решетку коллоидной частицы) за счет возрастания величины C_0 толщина ДЭС уменьшается. Как следует из формулы (4.6), особенно сильное сжатие ДЭС вызывают многозарядные ионы. Схематически влияние концентрации индифферентного электролита на ДЭС показано на рисунке 4.7

Таким образом, введение индифферентных электролитов в золь вызывает сжатие ДЭС (т.е. уменьшение толщины ДЭС) вокруг частиц дисперсной фазы, и уменьшение при этом их ζ -потенциала.

В пределе ζ -потенциал при этом может стать равным нулю, а структура ДЭС будет соответствовать плоскому конденсатору по Гельмгольцу. Такое состояние золя (когда $\zeta = 0$) называется изоэлектрическим состоянием (ИЭС). Изменение потенциала в ДЭС мицелл золя в изоэлектрическом состоянии на рисунке 4.7 характеризуется прямой 3.

Влияние концентрации электролитов с одновалентными ионами типа NaCl при $\epsilon = 81$, $T=293$ К, $R=8,31$ Дж/мольК на толщину ДЭС, рассчитанную по формуле (4.7), показано в таблице 4.1

Таблица 4.1 – Влияние концентрации электролита NaCl на толщину ДЭС

Концентрация электролита моль/дм ³	10 ⁻¹	10 ⁻³	10 ⁻⁵
Толщина ДЭС нм	1	10	100

Электрокинетические явления в дисперсных системах можно объяснить, лишь исходя из наличия ДЭС с диффузным строением на границе раздела фаз. При перемещении фаз относительно друг друга происходит разрыв ДЭС по плоскости скольжения, которая находится в жидкой фазе на некотором расстоянии от твердой поверхности. Потенциал, существующий на границе скольжения, будет определять скорость электрокинетических явлений при наложении внешнего электрического поля. По этой причине потенциал на границе скольжения, являющийся частью общего скачка потенциала на границе раздела фаз, *называется электрокинетическим потенциалом или ζ-потенциалом.*

5 Получение дисперсных систем

Золи занимают промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярными системами. Отсюда следует, что их получение возможно двумя путями: или измельчением крупных кусков вещества, или объединением молекул, ионов в агрегаты коллоидной степени дисперсности. Методы получения дисперсных систем первого типа получили название диспергационных, а второго типа – конденсационных.

5.1 Диспергационные методы

Диспергирование – это измельчение твердых или жидких тел в инертной среде. Этот процесс широко применяют в различных отраслях промышленности.

В процессе диспергирования образуются различные дисперсные системы (суспензии, эмульсии, пены, порошки, аэрозоли) с большой межфазной

поверхностью. Диспергирование требует затраты внешней работы, идущей на преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной поверхностной энергии. Диспергирование ведут в дробилках, жерновах, мельницах разных конструкций. В последнее время широко используется ультразвуковой метод. О масштабах применения диспергационных методов говорит такой факт. Для размолва цемента, получаемого в СССР, было недостаточно энергии, которую вырабатывала Волжская ГЭС. В настоящее время для снижения затрат энергии на измельчение промышленных материалов используют адсорбционное понижение прочности твердых тел, открытое Ребиндером (эффект Ребиндера). Суть его состоит в следующем. Все твердые тела обладают дефектами структуры, например микротрещинами. Опыт показывает, что участки твердого тела между дефектами (микротрещинами) имеют размер порядка 10^{-6} см. В работах Ребиндера показано, что развитие микротрещин под действием внешних сил облегчается за счет адсорбции на поверхности различных веществ. В качестве адсорбатов широко используются ПАВ.

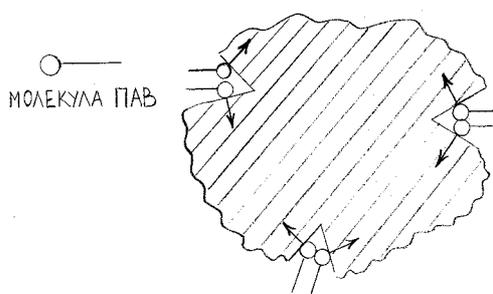


Рисунок 5.1 – Схема эффекта Ребиндера

Молекулы двухмерного газа (адсорбата) проникают в устье микротрещин и стремятся раздвинуть их, способствуя тем самым диспергированию.

Эффект Ребиндера находит применение как при получении дисперсных систем, так и при бурении горных пород, при обработке металлов на металлорежущих станках. Это позволяет снизить затраты энергии и удлинить срок службы режущего инструмента.

Диспергирование в присутствии ПАВ позволяет в значительной степени предотвратить слипание измельченных частиц. Однако этими методами редко удается получить системы с частицами менее $1 \cdot 10^{-6}$ м, т.е. диспергационными методами достичь весьма высокой степени дисперсности обычно не удается.

5.2 Конденсационные методы

Эти методы дают возможность получения дисперсных систем с размером частиц $10^{-8} \div 10^{-9}$ м, т.е. высокодисперсных систем. В основе этих методов может быть как физическая, так и химическая конденсация.

Примером получения дисперсной системы методом физической конденсации является образование тумана. При понижении температуры, например, давление пара может оказаться выше равновесного над жидкой фазой. При этом пар становится пересыщенным и в нем возникает новая, жидкая фаза, а система превращается из гомогенной в гетерогенную — образуется аэрозоль — туман — двухфазная система жидкость — пар.

На физической конденсации основан метод замены растворителя. В основе этого метода лежит изменение параметров системы, при котором химический потенциал компонента в дисперсионной среде становится выше равновесного и стремление к переходу в состояние равновесия приводит к образованию новой фазы. Если в насыщенный раствор серы в спирте (истинный раствор) ввести воду, то полученный спиртово-водный раствор окажется уже пересыщенным, что приводит к образованию агрегатов молекул серы с образованием частиц твердой фазы. При этом система из гомогенной становится гетерогенной, коллоидной.

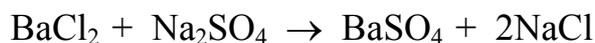
В основе этих методов получения зольей лежат химические реакции различного типа. Для получения зольей методом химической конденсации необходимо соблюдение ряда условий:

- 1) один из продуктов реакции должен быть трудно растворимым соединением (ТРС);
- 2) концентрации реагирующих веществ должны быть низкими. При более высоких концентрациях образуются крупные кристаллы ТРС, которые

выпадают в осадок (что делает получение золя невозможным);

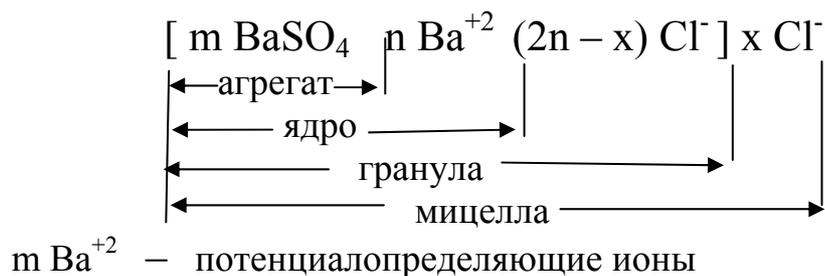
3) один из реагентов (любой) должен быть в избытке.

Получим золь сульфата бария реакцией обмена из разбавленных растворов реагентов при избытке $BaCl_2$:



5.3 Строение мицелл золя

В результате реакции в растворе образуется множество мельчайших кристалликов $m \cdot BaSO_4$, которые называются *агрегатами*. В растворе находятся ионы Na^+ , Cl^- , а также ионы Ba^{+2} , обусловленные избытком раствора $BaCl_2$. По первому правилу Пескова–Фаянса на поверхности кристаллов $BaSO_4$ из этих ионов в первую очередь будут адсорбироваться ионы Ba^{+2} , общие с ионами твёрдой поверхности. Эти ионы определяют знак и величину потенциала твёрдой поверхности, а поэтому называются *потенциалопределяющими ионами*. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами называется *ядром*: $m \cdot BaSO_4 \cdot n \cdot Ba^{+2}$ – *ядро*. Под действием кулоновских сил притяжения ионы противоположного знака (Cl^-), называемые *противоионами*, располагаются у положительно заряженной твёрдой поверхности. Однако диффузия стремится распределить их равномерно по всему объёму. В результате этого установится некоторое равновесное распределение ионов. При этом часть противоионов, находящихся вблизи поверхности раздела фаз, образует как бы обкладку плоского конденсатора, называемую *слоем Гельмгольца* или *адсорбционный слой* $m \cdot BaSO_4 \cdot n \cdot Ba^{+2} \cdot (2n-x) Cl^-$ – *частица (гранула)*. Остальные противоионы $x Cl^-$ диффузно рассеяны и образуют слой Гуи, или диффузный слой.



$(2n - x) Cl^-$ – противоионы плотного слоя (слой Гельмгольца)

$x \text{Cl}^-$ – противоионы диффузного слоя (слой Гуи)

Схематическая запись строения коллоидной частицы в виде



формулы мицеллы. Таким образом, в результате адсорбции ионов твердые частички дисперсной фазы оказались окруженными ДЭС (слой противоионов – анионов Cl^- и слой потенциалоопределяющих катионов Ba^{+2})

6 Капиллярные явления

6.1 Влияние дисперсности на внутреннее давление

Всякая поверхность обладает избытком свободной энергии. По второму закону термодинамики для капли жидкости наиболее вероятной формой должна быть сферическая, т.к. эта форма отвечает минимуму поверхности (и минимуму свободной энергии) при данном объеме тела. При этом поверхность воды в прудах, озерах – плоская, а не искривленная, т.к. вода находится под действием силы тяжести. При диспергировании сила тяжести уменьшается пропорционально объему тела (r^3), а поверхностная, свободная энергия – пропорционально поверхности (r^2) тела. Поэтому роль последней в процессе диспергирования возрастает, что приводит к появлению кривизны поверхности ($1/r$) и ее возрастанию по мере роста степени дисперсности. Рассмотрим пузырек газа радиуса r в жидкости (рисунок 6.1)

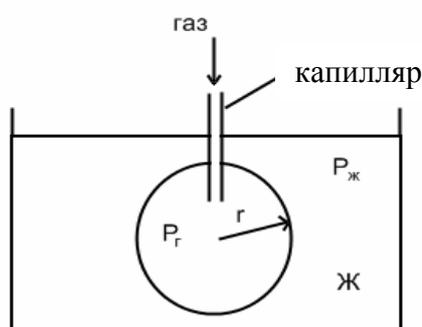


Рисунок 6.1 – Пузырёк газа внутри жидкости.

Введем в пузырек небольшую порцию газа. Затраченную при этом работу можно рассчитать как работу против сил поверхностного натяжения $W = \sigma dS$ или работу по увеличению объёма пузырька газа. Давление газа

внутри пузырька $P_{г}$, а давление в жидкости $P_{ж}$.

$$W = (P_{г} - P_{ж})dV \quad (6.1)$$

$$W = \sigma dS = \Delta P dV \quad S = 4\pi r^2; \quad V = (4/3)\pi r^3; \quad (6.2)$$

$$\Delta P = 2\sigma / r \quad (\text{уравнение Лапласа}), \quad (6.3)$$

Таким образом, чем выше дисперсность (чем меньше r), тем больше внутреннее давление.

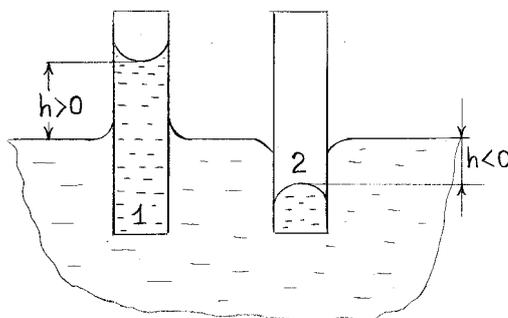
6.2 Изменение уровня жидкости в капиллярах

6.2.1 Капиллярное поднятие (опускание) жидкости

Дополнительное давление ΔP всегда направлено к центру кривизны. Чтобы найти высоту поднятия жидкости h в капилляре с учетом смачивания, надо радиус мениска $r_{м}$ выразить через радиус капилляра $r_{к}$: $r_{к} = r_{м} \cdot \cos \Theta$, где Θ – угол смачивания.

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} = (\rho - \rho_0) g h \quad (6.4)$$

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos \Theta}{r_{к} (\rho - \rho_0) g} \quad (\text{формула Жюрена}) \quad (6.5)$$



1 – $\cos \Theta > 0$ (стенки капилляра смачиваются);

2 – $\cos \Theta < 0$ (стенки капилляра не смачиваются)

Рисунок 6.2 – Капиллярное поднятие (опускание) жидкости

При не смачивании ($\Theta > 90^\circ$) $\cos \Theta < 0$ и $h < 0$ уровень жидкости в капилляре понижается. При полном смачивании $\Theta = 0$, $\cos \Theta = 1$, $r_{м} = r_{к}$

$$h = \frac{2\sigma}{r(\rho - \rho_0)g}. \quad (6.6)$$

Высота поднятия h возрастает обратно пропорционально r и может

достигать для малых радиусов капилляров r весьма больших величин. Высота h подъема воды в капиллярах радиуса $r = 1 \text{ мк}$ ($\sigma = 73 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$, $g = 9,81 \text{ Н/кг}$) по приближенному расчет (т.к. $\Theta > 0$, а не равен нулю) составляет:

$$h = \frac{2 \cdot 73 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-6} \cdot 10^3 \cdot 9,81} = 15 \text{ м} \quad [h] = \frac{\text{Дж/м}^2}{\text{М} \cdot \text{кг/м}^3 \cdot \text{Н/кг}} = \frac{\text{Дж}}{\text{Н}} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{Н}} = \text{м}$$

Таблица 6.1— Зависимость высоты поднятия воды от радиуса капилляра

$r, \text{ м}$	$1 \cdot 10^{-3}$ (1 мм)	$1 \cdot 10^{-6}$ (1 мкм)	$1 \cdot 10^{-7}$ (0,1 мкм)	$1 \cdot 10^{-9}$ (1 нм)
$h, \text{ м}$	0,015	15	150	15000

6.2.2 Изменение давления насыщенного пара и растворимости в зависимости от дисперсности вещества

Реакционная способность вещества определяется в термодинамике энергией Гиббса (при $P, T = \text{const}$). Она указывает на удаленность состояния вещества от его равновесного состояния.

Реакционная способность вещества может меняться при изменении его степени дисперсности. Изменение энергии Гиббса при изменении степени дисперсности вещества можно представить в виде

$$dG_d = -S \cdot dT + V \cdot dP. \quad (6.7)$$

При $T = \text{const}$ и для индивидуального вещества:

$$dG_d = V \cdot dP = V_M \cdot dP, \quad \text{где } V_M \text{ — мольный объем} \quad \Delta G_d = V_M \cdot \Delta P.$$

Подставив ΔP из уравнения Лапласа, получим

$$\Delta G = V_M \cdot 2\sigma/r. \quad (6.8)$$

Изменение энергии Гиббса тем больше, чем выше степень дисперсности. Если рассмотреть переход жидкой или твердой фазы в газообразное состояние, то: $\Delta G = -RT \ln K_p = -RT \ln p$

где p — давление насыщенного пара при температуре T .

Изменение энергии Гиббса для фазового перехода над плоской поверхностью и над искривленной (капля жидкости радиуса r) будет иметь вид:

$$\Delta G' = -RT \ln P_s, \quad (6.9)$$

$$\Delta G'' = -RT \ln P_r, \quad (6.10)$$

$$\Delta G_d = \Delta G' - \Delta G'' = -RT(\ln P_s - \ln P_r) = RT \ln(P_s/P_r). \quad (6.11)$$

Подставим вместо ΔG_d в уравнение (6.8) его значение из уравнения (6.11):

$$\frac{2\sigma \cdot V_M}{r} = RT \ln \frac{P_r}{P_s},$$

$$\ln \frac{P_r}{P_s} = \frac{2\sigma \cdot V_M}{RT \cdot r} \quad (\text{уравнение Томсона}). \quad (6.12)$$

Давление насыщенного пара над каплей жидкости будет тем больше (по сравнению с давлением насыщенного пара над плоской поверхностью), чем меньше радиус капли. Этот вывод справедлив применительно к процессу сублимации (твердое тело \leftrightarrow газ) для частиц дисперсной фазы.

Если рассмотреть растворение вещества, то и в этом процессе кривизна поверхности, или дисперсность, смещает равновесие и изменяет растворимость.

Изменение энергии Гиббса в этом процессе записывается аналогично, через растворимость (т.е. концентрацию насыщенного раствора):

$$\ln (C_r / C_s) = 2\sigma V_M / RT r, \quad (6.13)$$

т.е. растворимость диспергированного вещества тем больше (по сравнению с крупными частицами этого же вещества), чем меньше радиус их частиц (чем выше степень дисперсности).

6.3 Влияние дисперсности на температуру фазового перехода вещества

Изменение энергии Гиббса: $dG_d = -S \cdot dT + V \cdot dP$ при $P = \text{const}$,

$$dG_d = -S \cdot dT, \quad \Delta G_d = -S \cdot \Delta T, \quad \Delta T = T_d - T_\infty$$

где T_d, T_∞ — температура фазового перехода вещества в диспергированном и недиспергированном состоянии.

Из уравнения (6.8) имеем $V_M \cdot 2\sigma / r = -S (T_d - T_\infty)$ (6.14)

Изменение энтропии в процессе фазового перехода:

$$\Delta S_{\text{фп}} = \Delta H_{\text{фп}} / T_{\text{фп}} \quad (6.15)$$

$$-\frac{\Delta T}{T_\infty} = \frac{2\sigma \cdot V_M}{r \cdot \Delta H_{\text{фп}}} = \frac{T_\infty - T_d}{T_\infty} \quad (6.16)$$

Из этого уравнения следует, что *температура фазового перехода*

вещества в диспергированном состоянии понижается и тем сильнее, чем выше дисперсность.

Таблица 6.2 – Зависимость $T_{пл}$ серебра от дисперсности $T_{\infty} = 1233$ К

$\Gamma_{нм}-$	20–	– 30	50–	100–
$T_{пл., К}$	593	800	973	1110

6.4 Практические следствия капиллярных явлений

Капиллярное поднятие глубинных вод в грунтах и почвах обеспечивает влагой растительный покров Земли. Для борьбы с сыростью в зданиях из-за капиллярного подъема влаги в порах стен между фундаментом и стенами прокладывают гидроизоляцию. Один из применяемых методов определения поверхностного натяжения основан на измерении высоты поднятия жидкости в капилляре. Для смачивающих жидкостей формула Жюрена принимает вид

$$\sigma = \frac{h(\rho - \rho_0)gr_k}{2} . \quad (6.17)$$

Химический потенциал вещества в малых по размеру частицах выше, чем в крупных. Это вызывает самопроизвольный перенос вещества от мелких частиц к крупным. При этом будет идти процесс растворения мелких кристаллов за счет увеличения крупных кристаллов. Это явление называется *изотермической перегонкой*, т. к. идет при $T = \text{const}$ (рисунок 6.3)

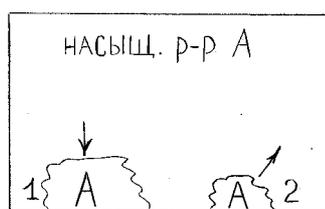


Рисунок 6.3 – Схема изотермической перегонки для твердых тел

Имеем насыщенный раствор вещества А в равновесии с крупными (1) и мелкими (2) кристаллами (рисунок 6.3). Ранее показано, что растворимость мелких кристаллов выше, чем крупных, а поэтому для кристаллов 2 раствор не является насыщенным и они растворяются. При этом концентрация раствора возрастает и для кристаллов 1 он становится пересыщенным, а поэтому на поверхности этого кристалла вещество А будет кристаллизоваться. Таким

образом, мелкие кристаллы постоянно будут становиться все меньше, а крупные – все крупнее.

Аналогично, если в насыщенном паре имеются капли жидкости разного размера, мелкие капли будут испаряться и исчезать, а крупные – еще более укрупняться. Подобный процесс происходит в пенах, где пузырьки газа имеют разные размеры (рисунок 6.4).

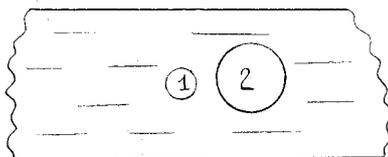


Рисунок 6.4 – Схема изотермической перегонки газов

В малом пузырьке 1 давление газа выше, чем в большом 2. По этой причине молекулы газа из пузырька (1) диффундируют через прослойку жидкости в пузырек (2) до тех пор, пока первый не исчезнет вообще.

6.5 Капиллярная конденсация

В узких порах адсорбента, смачиваемых адсорбатом, в процессе адсорбции образуется вогнутый мениск жидкости (рисунок 6.5). По законам капиллярности давление насыщенного пара P_r над искривленной вогнутой поверхностью радиуса r ниже, чем над плоской поверхностью, а поэтому в таких порах пар конденсируется при давлениях P_r ниже давления насыщенного пара над плоской поверхностью P_s .

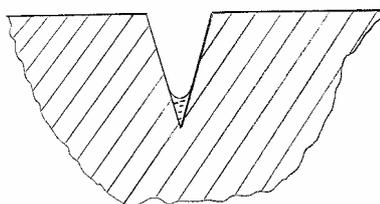


Рисунок 6.5 – Схема капиллярной конденсации в порах адсорбента

Связь величин P_r и P_s выражается уравнением Томсона (6.12):

$$\ln \frac{P_s}{P_r} = \frac{2\sigma \cdot V_M}{RT \cdot r}$$

7 Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

Если частицы дисперсной фазы достаточно малы, то они, подобно

частицам в истинных растворах, находятся в броуновском движении, обуславливая диффузию и осмос. Причиной броуновского движения являются беспорядочные удары молекул дисперсионной среды, которые находятся в тепловом движении. Теоретическое обоснование такой точки зрения было дано в 1905 – 1906 гг. М. Смолуховским и А. Эйнштейном.

В то время ряд известных ученых под влиянием революционных открытий в физике перешел на позиции идеализма (яркие представители энергетизма Мах, Оствальд) и отрицал реальность существования молекул. Экспериментальное подтверждение теоретических положений Эйнштейна и Смолуховского было дано в работах Ж.Перрена и Т.Сведберга. Отсюда становится понятным мировоззренческое значение теории молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем.

7.1 Седиментация в поле земного тяготения

Если частицы дисперсной фазы сравнительно крупные, например, в суспензиях, то они будут оседать под действием силы тяжести.

Процесс оседания частиц под действием силы тяжести называется седиментацией. *Устойчивость дисперсной системы к седиментации называется седиментационной (или кинетической) устойчивостью.*

Для систем с размером частиц не более 10^{-7} м сила тяжести, вызывающая седиментацию, уравнивается диффузией, стремящейся выравнять концентрацию частиц. В результате этого устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие с различной концентрацией частиц по высоте системы. Математически оно описывается уравнением Лапласа–Перрена:

$$\ln \frac{\gamma_0}{\gamma_h} = \frac{mgh}{k \cdot T} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho}, \quad (7.1)$$

где γ_0, γ_h – численная концентрация на нулевой отметке и высоте h ,

m – масса частицы;

k – константа Больцмана;

ρ, ρ_0 – плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды

Сила, вызывающая седиментацию $F_{\text{сед}}$ равна: $F_{\text{сед}} = F_T - F_A$, (7.2)

где $F_T = V g \rho$ – сила тяжести, $F_A = V g \rho_0$ – сила Архимеда.

Под действием силы тяжести частица ускоренно оседает. По закону Стокса сила трения, которая препятствует оседанию, пропорциональна скорости оседания u , радиусу частиц r , вязкости среды η :

$$F_{\text{тр}} = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot u \quad - \quad \text{закон Стокса для сферических частиц.} \quad (7.3)$$

При установившемся равновесии $F_{\text{тр}} = F_{\text{сед}}$, а скорость оседания частицы

u – постоянна:

$$6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot u = V \cdot g(\rho - \rho_0) = \frac{4\pi r^3 g(\rho - \rho_0)}{3} \quad (7.4)$$

Откуда

$$u = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \quad (7.5)$$

Определив экспериментально скорость оседания, легко найти размер частиц, который имеет важное практическое значение.

Из формулы (7.5) следует, что *система будет седиментационно устойчивой при высокой степени дисперсности (малый размер частиц), высокой вязкости дисперсионной среды и малой разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.*

7.2 Седиментация в центробежном поле

В коллоидных системах частички, из-за малых размеров, имеют незначительную силу тяжести, а поэтому не оседают в поле земного тяготения, находясь в постоянном броуновском движении. Поэтому коллоидные растворы (золи) седиментационно устойчивы в отличие от грубодисперсных систем.

Чтобы вызвать оседание таких мелких частичек дисперсной фазы, силу тяжести заменяют центробежной силой, которая многократно превышает силу тяжести. Впервые идею использования центрифуг в седиментационном анализе зольей высказал А.В.Думанский, а Т.Сведберг реализовал эту мысль на практике.

Для расчетов используется уравнение (7.4). В этом уравнении ускорение силы тяжести g заменено центробежным ускорением $\omega^2 \cdot x$, где ω – угловая скорость вращения, рад/с, x – расстояние от оси вращения.

Скорость оседания частиц дисперсной фазы u в этом случае можно выразить в виде $\frac{dx}{dt}$. Полагая, что частицы имеют сферическую форму, по уравнению (7.4) получим:

$$6\pi\eta \cdot r \cdot \frac{dx}{dt} = V (\rho - \rho_0) \cdot \omega^2 \cdot x, \quad (7.6)$$

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \frac{4/3\pi r^3 (\rho - \rho_0) \omega^2}{6\pi\eta \cdot r} \int_0^t d\tau, \quad (7.7)$$

$$\text{откуда} \quad \ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2 r^2 (\rho - \rho_0) \omega^2 t}{9 \eta}. \quad (7.8)$$

Используя известные значения x_2 и x_1 , по формуле (7.8) рассчитывают размер коллоидных частиц. Этим методом можно определять молекулярный вес полимеров. Сведберг предложил формулу для расчета молекулярного веса полимеров:

$$M = \frac{2 RT \ln C_2/C_1}{(1 - \bar{U} \cdot \rho_0) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2)}, \quad (7.9)$$

где x – расстояние от оси вращения.

C_2, C_1 – концентрации полимера на расстояниях x_2 и x_1 от оси вращения.

ρ_0 – плотность растворителя;

\bar{U} – удельный объем полимера мл/г.

7.3 Седиментационный анализ

Седиментационный анализ включает ряд методов, позволяющих легко и удобно определять размер частиц дисперсной фазы, наблюдая за скоростью их оседания с помощью приборов, которые получили название седиментометры (рисунок 7.1).

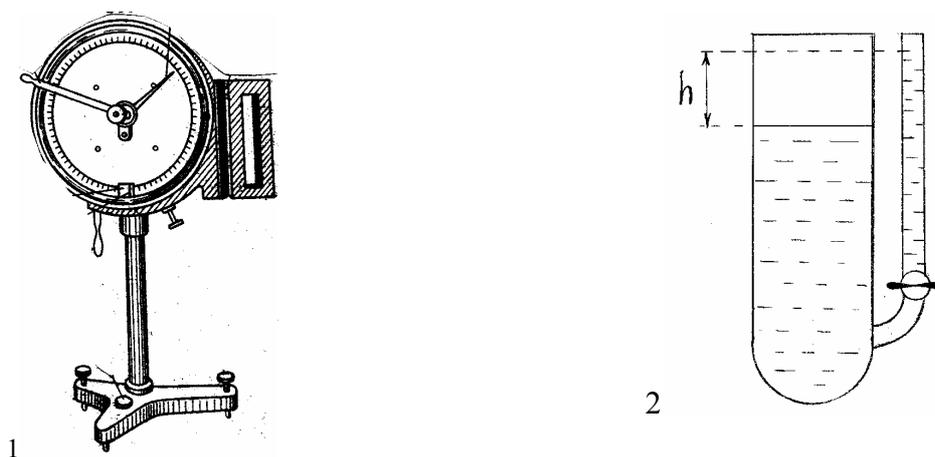


Рисунок 7.1 – Седиментометры

К коромыслу торсионных весов (седиментометр 1) на тонкой стеклянной нити крепится легкая чашечка, которая погружается в сосуд с изучаемой суспензией. Измеряя вес осадка на чашечке в различные моменты времени, получают данные для построения кривой седиментации $P = f(\tau)$ (рисунок 7.2). С помощью седиментометра 2 аналогично получают данные для построения кривой седиментации в форме $h = f(\tau)$.

где P – вес осадка на чашечке;

h – разность уровней жидкости в узкой и широкой трубках (рисунок 7.1.2)

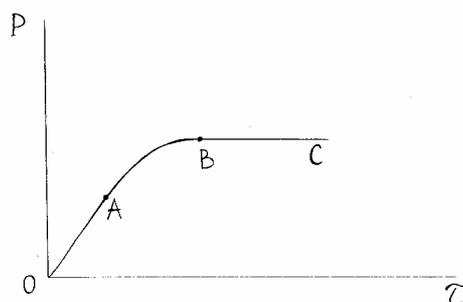
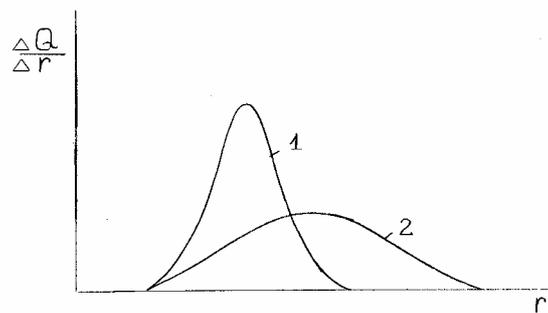


Рисунок 7.2 – Кривая седиментации

Кривая седиментации состоит из трех участков: два линейных – OA , BC и криволинейный – AB . Эта кривая дает достаточную информацию для построения кривой распределения частиц по размерам (рисунок 7.3).

В *монодисперсной* системе, все частички имеют одинаковый размер. В *полидисперсной* системе находятся частички разных размеров.



1 - монодисперсная система, 2 - полидисперсная система

Рисунок 7.3 – Кривые распределения частиц по размерам

Многие продукты пищевой (какао, крахмал, сухое молоко, сахарная пудра, мука, детские питательные смеси, кофе) и химической технологии (пигменты, сажа, цемент и т.д.) выпускаются в виде порошков. При этом качество этих порошкообразных продуктов тесно связано с размерами частиц порошков. Поэтому ГОСТ на такие виды продукции включает, как правило, одним из показателей качества размер частиц. Седиментационный анализ дает возможность определять размер частиц дисперсных продуктов. Однако следует помнить, что рассмотренные выше уравнения (7.5, 7.8) справедливы лишь для сферических частиц. Для частиц другой формы находят так называемый эквивалентный радиус.

Надежные результаты определения размера частиц получаются тогда, когда частицы не сольватированы, а концентрация системы не слишком велика.

7.4 Особенности диффузии и осмоса в коллоидных системах

Диффузия – самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц в системе. Скорость диффузии описывается уравнением Фика:

$$dn = -D \frac{dc}{dx} \cdot S d\tau, \quad (7.10)$$

dn – количество вещества, продиффундировавшего за время $d\tau$, через площадь сечения S ;

D – коэффициент диффузии, (m^2/c);

dc/dx – градиент концентрации.

Коэффициент диффузии D – это количество вещества, которое продиффундировало в единицу времени через единичную площадь сечения при

градиенте концентрации, равно единице .

$$\text{Эйнштейн установил: } D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi \cdot \eta \cdot r} = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot r} , \quad (7.11)$$

где N_A – число Авогадро;

r – радиус частиц.

Поскольку коэффициент диффузии обратно пропорционален размеру частиц, то диффузия в коллоидных растворах протекает много медленнее, чем в истинных растворах. В истинных растворах (для молекул и ионов) $D \approx 10^{-5}$ см²/с. В золях (для мицелл) $D \approx 10^{-7} \div 10^{-9}$ м²/с.

Таким образом, *особенностью диффузии в коллоидных растворах по сравнению с истинными растворами является ее малая скорость:*

$$\frac{D_{\text{ист}}}{D_{\text{кол}}} = 10^2 \div 10^4 , \quad (7.12)$$

т.е. *скорость диффузии молекул и ионов больше таковой для коллоидных частиц в 100 – 10000 раз.* Это обстоятельство явилось причиной ошибочного вывода известного ученого Грэма (в период становления коллоидной химии как науки) о том, что диффузия в коллоидных системах вообще отсутствует.

Осмотическое давление в истинных растворах описывается уравнением Вант-Гоффа:

$$\pi = c \cdot R \cdot T , \quad (7.13)$$

где c – молярная концентрация раствора.

Осмотическое давление в коллоидных растворах рассчитывается по аналогичному уравнению:

$$\pi = \gamma \cdot k \cdot T , \quad (7.14)$$

где γ – численная концентрация коллоидного раствора.

Для двух золь с одинаковой весовой концентрацией C , но с разным радиусом частиц :

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{C}{(4/3)\pi r_1^3 \rho} \cdot \frac{(4/3)\pi r_2^3 \rho}{C} = \frac{r_1^3}{r_2^3} , \quad (7.15)$$

где ρ – плотность частиц дисперсной фазы.

Следовательно, осмотическое давление в золях обратно пропорционально кубу радиусов частиц (при одинаковой весовой концентрации). По этой причине *осмотическое давление истинных растворов значительно выше, чем коллоидных*, т.к. размер частиц в истинных растворах (молекул, ионов) значительно меньше размера коллоидных частиц (мицелл).

Так, осмотическое давление 1%-го коллоидного раствора золота с частицами диаметром 1мкм меньше примерно на несколько порядков, чем осмотическое давление 1 %-ого раствора сахара при таких же условиях.

В коллоидных растворах может самопроизвольно протекать процесс коагуляции (слипания коллоидных частиц), что приводит к изменению численной концентрации, а следовательно, и осмотического давления золя.

Таким образом, по сравнению с истинными растворами осмотическое давление коллоидных растворов имеет две особенности: значительно меньшую величину и непостоянство ее во времени.

8 Устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Большинство дисперсных систем из-за избытка свободной поверхностной энергии являются термодинамически неравновесными. В них самопроизвольно идут процессы укрупнения частиц дисперсной фазы, что вызывает снижение удельной поверхности, а следовательно, и запаса свободной поверхностной энергии. Укрупнение частиц может происходить двумя путями:

1) изотермической «перегонкой», т.е. переносом вещества от мелких частиц к крупным (эффект Кельвина), т.к. химический потенциал компонента в мелких частицах выше, чем в крупных. При этом мелкие частицы постепенно исчезают (растворяются, испаряются), а крупные растут в размерах за счет этого;

2) коагуляцией, т.е. слипанием частиц при их столкновениях с образованием крупных агрегатов первичных частиц.

Коагуляция дисперсных систем представляет большой научный и практический интерес, а поэтому ей и будет уделено внимание в дальнейшем рассмотрении.

Хорошо известно, что термодинамически неустойчивые дисперсные системы, тем не менее, могут сохранять стабильность довольно длительное время. Это кажущееся противоречие объясняется наличием в таких системах того или иного стабилизирующего фактора.

Существуют следующие термодинамические и кинетические факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем.

1) Электростатический (термодинамический). Суть его состоит в том, что при образовании ДЭС на границе раздела фаз в соответствии с уравнением Липпмана уменьшается межфазное натяжение:

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -q_s, \quad q_s = \frac{q}{S}, \quad (8.1)$$

где q_s – поверхностная плотность заряда ($\text{Кл}/\text{м}^2$).

2) Адсорбционно-сольватный фактор (термодинамический). Он состоит в уменьшении межфазного натяжения при адсорбции ПАВ, например, по уравнению Гиббса:

$$A = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dc}. \quad (8.2)$$

Межфазное натяжение уменьшается при смачивании частиц дисперсной фазы жидкой средой в соответствии с уравнением Дюпре:

$$-\Delta G = W_a = \sigma_{ж.г} + \sigma_{т.т} - \sigma_{т.ж}, \quad (8.3)$$

где W_a – работа адгезии.

Оно выражает закон сохранения энергии при адгезии (например, при смачивании твердого тела жидкостью). Уравнение показывает, что работа адгезии тем больше, чем больше поверхностное натяжение исходных веществ и чем меньше конечное межфазное натяжение. С другой стороны, чем сильнее межфазное взаимодействие, тем ниже межфазное натяжение.

3) Энтропийный фактор (термодинамический). Суть его состоит в

том, что максимум энтропии соответствует равномерному распределению дисперсной фазы во всему объему системы.

4) Структурно-механический фактор (кинетический). Суть его состоит в том, что на поверхности частиц дисперсной фазы образуются адсорбционные пленки ПАВ или ВМС, обладающие определенной упругостью и прочностью, а поэтому для их разрушения требуется некоторая энергия и время. Теория этого вопроса рассмотрена в работах Ребиндера.

5) Гидродинамический фактор (кинетический). Этот фактор влияет на скорость коагуляции через изменение вязкости среды, плотности среды и дисперсной фазы.

6) Смешанные факторы (термодинамические и кинетические) встречаются часто в реальных системах.

8.1 Теоретические основы устойчивости дисперсных систем

Устойчивость, или коагуляция, дисперсных систем связана с соотношением сил притяжения и отталкивания между частицами дисперсной фазы в процессе их сближения.

Силы притяжения между частицами являются межмолекулярными силами притяжения Ван-дер-Ваальса. Силы отталкивания между частицами, получившие название расклинивающего давления, могут иметь различную природу. В настоящее время получила признание теория, которая учитывает баланс сил притяжения и отталкивания между частицами. Эта теория разработана советскими учеными Дерягиным и Ландау, а несколько позднее, независимо от них, голландскими учеными Фервеем и Овербеком. Эта теория получила название – теория ДЛФО.

8.1.1 Теория ДЛФО

Энергия взаимодействия двух пластинчатых частиц в растворе выразится уравнением

$$U = U_{\text{от}} + U_{\text{прит}} \quad (8.4)$$

Энергия притяжения этих частиц в зависимости от расстояния h между ними выражается уравнением

$$U_{\text{прит}} = -\frac{A}{h^2}, \quad (8.5)$$

где A – некоторая константа.

Знак минус в физике относят к энергии притяжения. Энергия отталкивания двух частиц в растворе выражается уравнением

$$U_{\text{от}} = \frac{64c_0RT}{\chi} \cdot Y^2 \cdot e^{-2\chi h}, \quad (8.6)$$

где C_0 – концентрация электролита в растворе;

χ – величина обратная толщине ДЭС;

Y – некоторая константа.

Анализ последних двух уравнений показывает, что $U_{\text{от}}$ имеет экспоненциальную зависимость от расстояния, а $U_{\text{прит}}$ – степенную.

При $h \rightarrow 0$ $U_{\text{прит}} \rightarrow \infty$, а $U_{\text{от}} \rightarrow \mathbf{в}$,

где $\mathbf{в}$ – некоторая константа.

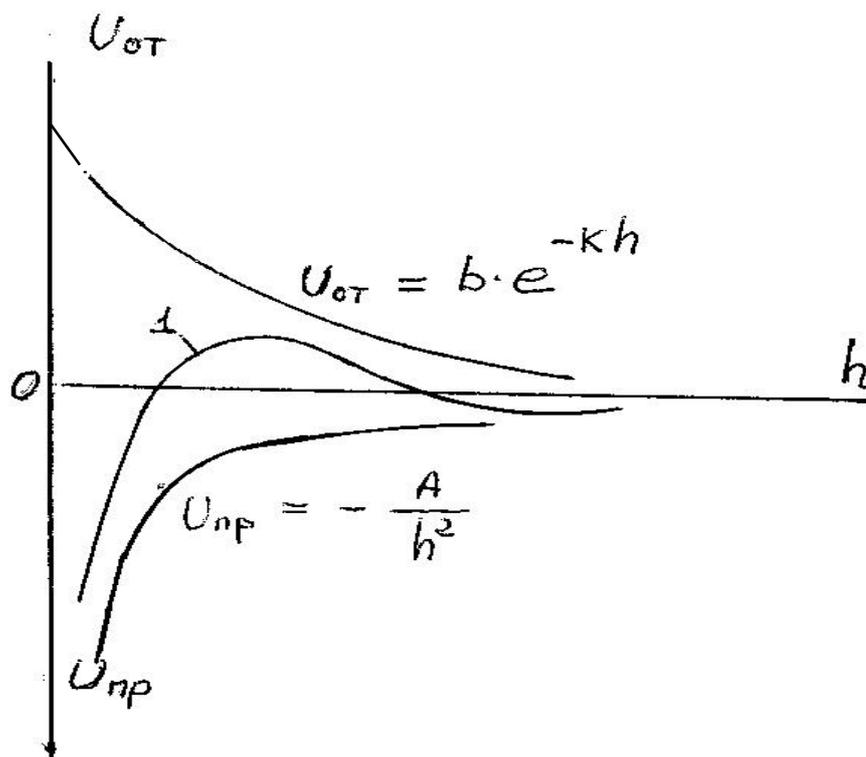
Следовательно, на малых расстояниях между частицами существенно преобладает энергия притяжения.

На больших расстояниях между частицами также преобладает энергия притяжения, поскольку степенная функция убывает значительно медленнее, чем экспонента. Однако этот перевес сил притяжения – незначительный.

Например, при увеличении h в 100 раз $U_{\text{прит}}$ уменьшается в 10^4 раз, а $U_{\text{от}}$ уменьшается в $e^{100} = 10^{43}$ раз.

На средних расстояниях между частицами, соответствующих диаметру ДЭС, может преобладать энергия отталкивания. Графически соотношение энергии притяжения и энергии отталкивания между частицами дисперсной фазы в зависимости от расстояния между ними в процессе их сближения показано на рисунке 8.1.

Максимум на результирующей кривой 1 представляет собой энергетический барьер (энергию активации) процесса коагуляции. Поэтому слипание частиц при их столкновениях не происходит, когда величина этого энергетического барьера довольно значительная.



1 – результирующая кривая

Рисунок 8.1 – Потенциальные кривые взаимодействия частиц, окруженных ДЭС, в процессе их сближения

Теория ДЛФО рассматривает два возможных случая снижения агрегативной устойчивости золя и последующей его коагуляции:

1) потеря агрегативной устойчивости системы происходит в результате разрядки коллоидных частиц и уменьшения их φ° -потенциала (нейтрализационная коагуляция);

2) потеря агрегативной устойчивости системы происходит при высоких значениях φ° -потенциала, в результате сжатия ДЭС под влиянием повышенных концентраций электролита (концентрационная коагуляция). Теория позволяет рассчитать критическое значение φ° -потенциала, ниже которого в системе происходит коагуляция:

$$\varphi^\circ_{\text{крит}} = \sqrt{C \frac{A}{\varepsilon \cdot \frac{1}{\chi}}}, \quad (8.7)$$

где A, C – константы

ε – диэлектрическая проницаемость;

$1/\chi$ – толщина ДЭС.

Теория ДЛФО для концентрационной коагуляции позволяет рассчитать минимальную концентрацию электролита в золе, которая вызывает ее явную и быструю коагуляцию, т.е. найти порог коагуляции:

$$C_{\text{пк}} = C \frac{\varepsilon^3 (k T)^5}{A^2 e^6 Z^6} \quad (8.8)$$

или упрощенно $C_{\text{пк}} = \alpha / Z^6$, (8.9)

где $C_{\text{пк}}$ – порог коагуляции

α – константа, Z – заряд иона-коагулятора

Формула (8.9) в применении к ионам-коагуляторам, заряд которых 1, 2 и 3 дает соотношение порогов коагуляции:

$$C_{\text{пк}}^1 : C_{\text{пк}}^2 : C_{\text{пк}}^3 = 1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6. \quad (8.10)$$

Полученное соотношение весьма близко к соотношению Шульце–Гарди. Таким образом, теория ДЛФО дала научное обоснование эмпирическому правилу Шульце–Гарди.

8.2 Правила коагуляции зольей электролитами

Коагуляция зольей может происходить под влиянием температуры, света, механических воздействий, старения системы и ряда других факторов. Однако наибольший научный и практический интерес представляет коагуляция зольей под действием электролитов.

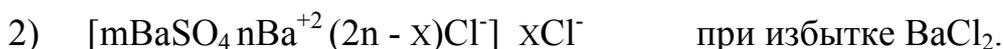
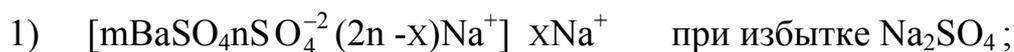
Еще в прошлом веке известные исследователи коллоидных систем Сельми, Грэм, Борцов установили, что коагуляцию золя способны вызывать все электролиты. Важно только, чтобы концентрация данного электролита превысила некоторую величину. Эта *минимальная концентрация электролита в золе, которая вызывает его явную и быструю коагуляцию, получила название порог коагуляции.*

В 1900 году Гарди сумел доказать, что коагулирующим действием в

электролите обладают не оба иона, а только один – катион или анион. При этом он установил, что коагуляцию вызывает тот ион электролита, знак заряда которого одинаков с зарядом противоиона мицеллы золя.

Например, мицеллы золя $BaSO_4$ могут иметь строение двух видов в зависимости от условий получения золя: $BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2NaCl$.

Получим этот золь сначала при избытке Na_2SO_4 , а в другой раз – при избытке $BaCl_2$. При этом мицеллы золя будут иметь следующее строение:



Допустим, что коагуляцию обоих зольев проводим путем введения индифферентного электролита KNO_3 . В первом золе противоионом является катион (Na^+), поэтому в электролите-коагуляторе KNO_3 коагулирующим действием обладает катион (K^+).

Во втором золе противоионом является анион Cl^- , а поэтому в том же электролите KNO_3 коагулятором является уже не катион, а анион NO_3^- .

В 1882 году Шульце установил, что коагулирующая сила иона-коагулятора тем больше, чем выше его заряд. Позднее эта зависимость была подтверждена Гарди и получила название правило Шульце – Гарди.

Если коагулирующую способность иона-коагулятора обозначить KC , то правило Шульце-Гарди можно записать математически таким образом:

$$KC_I : KC_{II} : KC_{III} = 1 : 20 : 350, \quad (8.11)$$

где I; II; III – заряд иона-коагулятора.

Таким образом, закономерности коагуляции зольев электролитами можно свести к следующим правилам:

1) все электролиты способны вызвать коагуляцию золя при их концентрации в золе выше порога коагуляции;

2) ионом-коагулятором в электролите является тот ион, знак заряда которого одинаков с противоионом мицеллы золя;

3) коагулирующая способность иона-коагулятора тем выше, чем выше его заряд.

8.2.1 Механизм коагулирующего действия электролитов

Получим устойчивый золь с соблюдением необходимых условий. Такой золь может сохранять агрегативную устойчивость сравнительно длительное время. Это обусловлено тем, что в исходном золе вокруг мицелл имеется ДЭС с большим радиусом ионной атмосферы. В связи с этим при сближении мицелл в процессе их столкновения на сравнительно больших расстояниях h_1 происходит перекрытие ионных атмосфер и появление кулоновских сил отталкивания (рисунок 8.2).

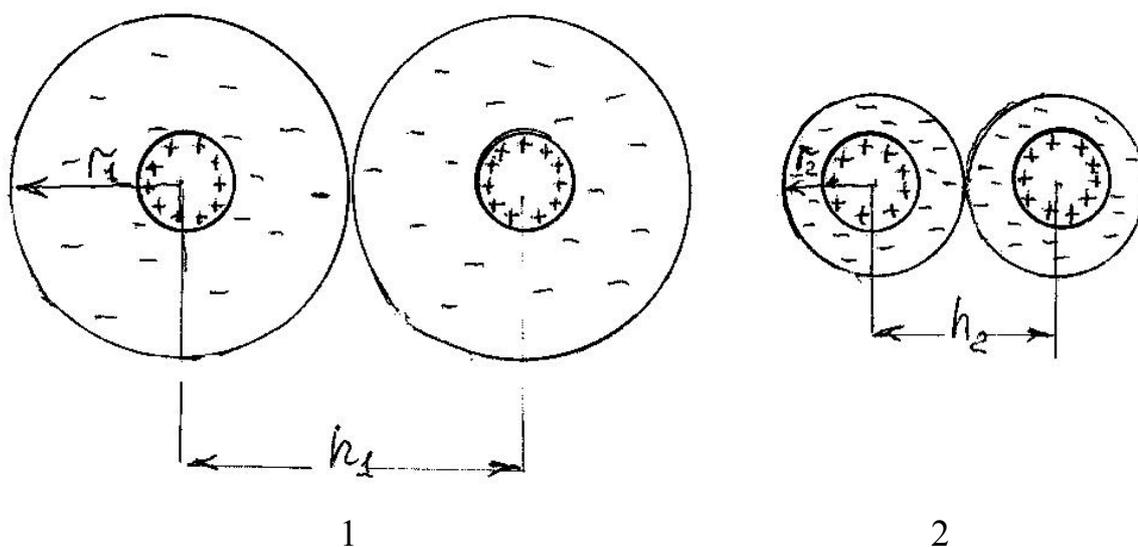


Рисунок 8.2 – Взаимодействие мицелл с развитыми ДЭС:

- 1 – до введения электролита-коагулятора в золь;
- 2 – после введения в золь электролита-коагулятора

Этим расстояниям h_1 (примерно равным диаметру ДЭС) соответствует максимум на результирующих кривых взаимодействия (рисунок 8.1), что означает преобладание энергии отталкивания между частицами.

При введении в золь электролитов происходит сжатие ДЭС, т.е. уменьшение радиуса ионной атмосферы. За счет этого мицеллы могут сблизиться на малое расстояние h_2 без перекрытия ионных атмосфер, а следовательно, не встречая сопротивления кулоновских сил отталкивания. На достаточно малых расстояниях между частицами результирующая кривая 1 (рисунок 8.1) лежит под осью абсцисс, т.е. имеет место заметное преобладание энергии притяжения между частицами над энергией отталкивания. Поэтому

такое сближение мицелл на малое расстояние h_2 (рисунок 8.2) завершится слипанием частиц, т.е. в золе пойдет процесс коагуляции.

9 Типы дисперсных систем

Широкое распространение в природе и технике получили дисперсные системы, в которых степень дисперсности частиц дисперсной фазы ниже, чем в коллоидных системах. К ним относятся суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли и некоторые другие. Все эти дисперсные системы находят большое применение в практической деятельности человека, а поэтому изучение их свойств представляет значительный интерес.

Хотя все эти системы по внешним признакам (например, агрегатное состояние дисперсной фазы и дисперсионной среды) сильно отличаются друг от друга, в подходах к изучению их свойств много общего. Чаще всего эти дисперсные системы получают методом диспергирования. Для обеспечения агрегативной устойчивости все они нуждаются в стабилизаторах. Сравнительно крупные размеры частиц дисперсной фазы создают предпосылки для седиментационной неустойчивости.

9.1 Суспензии

Это микрогетерогенные системы твердое тело – жидкость с размерами частиц $10^{-5} \div 10^{-7}$ м. Примером суспензий служат масляные краски, глинистые и цементные взвеси. Суспензии подобны лиофобным золям, но имеют более низкую дисперсность. Из-за низкой степени дисперсности в суспензиях отсутствуют такие молекулярно–кинетические свойства зольей, как броуновское движение и диффузия. Осмотическое давление в золях весьма незначительно, а в суспензиях практически не обнаруживается:

$$\pi = \gamma k T, \quad (9.1)$$

где γ – численная концентрация суспензии;

k – константа Больцмана;

T – абсолютная температура.

Низкая степень дисперсности суспензий обуславливает их низкую

седиментационную устойчивость, а поэтому седиментационный анализ суспензий проводится в поле земного тяготения, тогда как седиментационный анализ зелей может осуществляться лишь в центробежном поле.

Агрегативную устойчивость суспензий можно обеспечить путем введения стабилизатора (создание адсорбционных оболочек вокруг частиц дисперсной фазы из ионов; молекул ПАВ или ВМС). Агрегативная устойчивость суспензий без стабилизатора может быть обеспечена в том случае, когда частички смачиваются дисперсионной средой. В этом случае на поверхности частиц образуются сольватные оболочки из молекул дисперсионной среды. Эти оболочки обладают повышенными упруго-вязкостными свойствами и препятствуют слипанию частиц при их столкновениях, т.е. препятствуют коагуляции.

Вязкость суспензий может меняться в очень широких пределах. В разбавленных суспензиях она близка к вязкости дисперсионной среды. Высококонцентрированные суспензии подобны структурированным системам – гелям и обладают высокой вязкостью.

9.2 Аэрозоли

Дисперсные системы с газовой дисперсионной средой называются аэрозолями. Аэрозоли, как и другие дисперсные системы, получают методами диспергирования и методами конденсации, как физической, так и химической. Аэрозоли, полученные конденсационными методами, обладают более высокой степенью дисперсности и более однородны по размеру частиц дисперсной фазы. Классификация аэрозолей дана в таблице 9.1

Таблица 9.1 – Классификация дисперсных систем с газовой дисперсионной средой

Агрегатное состояние		Размер частиц дисперсной фазы	Название
дисперсная фаза	Дисперсионная среда		
Т	Газ	$10^{-7} \div 10^{-3}$	Дым
Т		10^{-3}	Пыль
Ж		$10^{-5} \div 10^{-3}$	Туман

9.2.1 Свойства аэрозолей

Аэрозоли сильнее, чем лиозолы рассеивают свет. Это объясняется большей разностью плотностей, и следовательно, показателей преломления фаз в соответствии с уравнением Рэлея:

$$I_p = 24 \pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{\gamma U^2}{\lambda^4} I_0, \quad (9.2)$$

где n_1, n_2 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Аэрозоли являются агрегативно-неустойчивыми системами из-за отсутствия в них стабилизирующих факторов. Поэтому в аэрозолях легко протекает коагуляция. Наименьшей устойчивостью обладают аэрозоли с очень мелкими и наиболее крупными частицами дисперсной фазы. В первых системах весьма интенсивное броуновское движение:

$$D = k T / 6\pi \eta r. \quad (9.3)$$

Это объясняется малым размером частиц r и низкой вязкостью газовой дисперсионной среды. Интенсивное броуновское движение приводит к частым столкновениям частиц, а из-за отсутствия стабилизатора в системе каждое столкновение заканчивается слипанием частиц. Таким образом, в высокодисперсных аэрозолях, имеющих низкую агрегативную устойчивость, из-за интенсивного броуновского движения с высокой скоростью протекает коагуляция, которая из-за отсутствия стабилизаторов является быстрой (по Смолуховскому)

В аэрозолях с низкой дисперсностью с большой скоростью протекает процесс седиментации, т.е. они обладают низкой седиментационной устойчивостью.

9.2.2 Практическое значение аэрозолей

Пыльца растений, споры бактерий, легкие семена — примеры природных аэрозолей, имеющих важное значение. Не менее важное значение имеет использование аэрозолей в различных технологических процессах: пылевидное сжигание топлива, распыление инсектицидов, лаков для

окрашивания, ингаляции, постановке дымовых завес.

Запыленность воздуха, особенно частичками игольчатой формы, ZnO , SiO_2 вызывает при длительном вдыхании заболевание легких (силикоз). Наличие значительного количества дыма в атмосфере городов в условиях высокой влажности является причиной смогов. Если частички твердой фазы горючи (уголь, мука и т.п.), то пыль может служить причиной взрыва. Взрыв аэрозоля опаснее, чем взрыв газовой смеси, т.к. переход твердого или жидкого вещества при горении в газообразное состояние вызывает гораздо более сильное изменение объема системы. Последние факторы ставят вопрос о методах разрушения аэрозолей.

9.2.3 Разрушение аэрозолей

Для разрушения аэрозолей широко используется метод фильтрации. Для этого в промышленности используют тканевые рукавные фильтры. Этот же метод используется для защиты органов дыхания человека с помощью респираторов. Однако этим методом удастся чаще всего освободиться в основном от крупных частиц. В промышленности широко используется метод разрушения аэрозолей в центробежном поле циклонов.

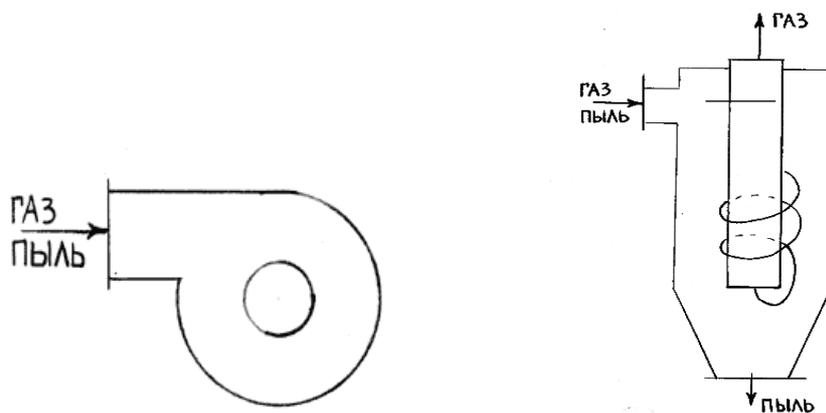


Рисунок 9.1 – Схема отчистки газа от пыли в циклоне

Этот метод отличается высокой производительностью, но не позволяет удалить из газа самые мелкие частички. Для этого применяют электрофильтры.

Катод в них называется коронирующим электродом, т.к. вокруг него существует коронирующий разряд – облако электронов. Эти электроны сообщают молекулам газа отрицательный заряд. Частицы аэрозоля, адсорбируя

эти молекулы, заряжаются отрицательно и под действием электрического поля движутся к аноду, разряжаются, а пылинки осыпаются в сборный бункер.

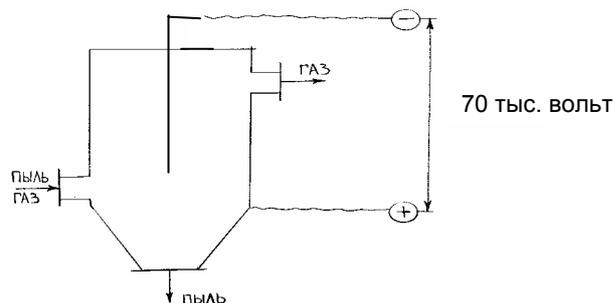


Рисунок 9.2 – Схема отчистки газа от пыли в электрофильтре

Этот метод дает высокую степень очистки (98 – 99 %), даже от мелких частиц. Эффективным методом разрушения дыма или пыли является мокрое пылеулавливание в скрубберах. Запыленный газ подается снизу аппарата, а сверху распыляется вода. Пылинки седиментируют вместе с капельками воды.

9.3 Эмульсии

Эмульсии – это микрогетерогенные системы, в которых дисперсная фаза и дисперсионная среда – две взаимно нерастворимые жидкости.

По полярности фаз эмульсии можно разделить на два типа:

- 1) эмульсии первого рода (или прямые эмульсии);
- 2) эмульсии второго рода (или обратные эмульсии).

В эмульсиях первого типа дисперсной фазой является неполярная жидкость, которая называется «маслом». Дисперсионной средой является полярная жидкость, которой чаще всего является вода, а поэтому эта полярная жидкость в литературе получила название «вода». Поэтому прямые эмульсии (первого рода) получили название эмульсии «масло в воде» и обозначаются условно м/в. Эмульсии любой полярной жидкости в неполярной – это обратные эмульсии (второго рода) и обозначаются условно в/м.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы в эмульсии первого или второго рода различают:

- 1) разбавленные эмульсии (до 0,1 % объемных);
- 2) концентрированные эмульсии (от 0,1 до 74 % объемных);
- 3) желатинированные эмульсии (более 74 % объемных).

При этом разбавленные эмульсии – это не просто системы с низкой концентрацией дисперсной фазы. Для них характерны некоторые особые свойства. От других эмульсий они отличаются:

1) высокой дисперсностью ($d \approx 10^{-5}$ см), т.е. по размерам они близки к коллоидным системам;

2) эти эмульсии образуются без введения в систему специальных стабилизаторов (эмульгаторов). Агрегативная устойчивость таких эмульсий обеспечивается ДЭС, который образуется вокруг капелек за счет адсорбции ионов на поверхности раздела фаз, т.к. неорганические электролиты всегда присутствуют в незначительных количествах. Наличие заряда у капелек эмульсии подтверждается экспериментально их электрофоретической подвижностью;

3) разбавленные эмульсии подчиняются правилу Шульце–Гарди. Концентрированные эмульсии получают диспергированием и их капельки имеют размеры $10^{-4} \div 10^{-5}$ см. Эти эмульсии легко седиментируют (низкая седиментационная устойчивость) и тем легче, чем больше разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Особенностью желатинированных эмульсий является взаимное деформирование капелек, в результате чего они приобретают форму полиэдров, разделенных тонкими пленками прослойки дисперсионной среды. Из-за плотной упаковки капелек в этих эмульсиях седиментация невозможна. Сами эмульсии этого типа обладают определенными механическими свойствами (некоторая прочность, пластичность), сходными со свойствами гелей.

9.3.1 Агрегативная устойчивость эмульсий и природа эмульгатора

Эмульсии агрегативно неустойчивы из-за избытка свободной поверхностной энергии F , обусловленной значительной величиной поверхности раздела фаз S :

$$F = \sigma \cdot S,$$

где σ – поверхностное натяжение (свободная энергия 1 м² поверхности).

По этой причине в эмульсиях самопроизвольно идет коалесценция (слияние капелек при их столкновениях). При этом поверхность раздела фаз уменьшается. В пределе этот процесс приводит к полному разрушению эмульсии и разделению её на два слоя, когда $S = \min$ и $F = \min$.

Агрегативную устойчивость эмульсий можно оценивать по разным показателям:

- 1) скоростью расслоения;
- 2) временем жизни капелек в контакте друг с другом;
- 3) временем жизни капельки на межфазной поверхности.

В первом случае измеряют объем отстоявшейся дисперсионной среды или дисперсной фазы и выражают его в процентах от объема всей эмульсии. По этим данным строят кинетическую кривую $V = f(\tau)$, которая характеризует устойчивость эмульсии.

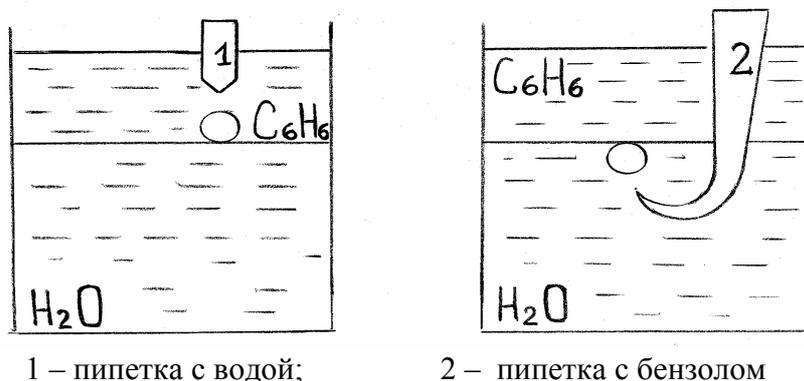


Рисунок 9.3 – Определение времени жизни капли на поверхности раздела фаз

Агрегативная устойчивость эмульсий определяется природой и количеством эмульгатора. Стабилизирующее действие эмульгатора связано с тем, что, адсорбируясь на поверхности раздела фаз, он понижает межфазное поверхностное натяжение σ и тем самым уменьшает запас свободной энергии F в дисперсной системе без уменьшения величины поверхности раздела фаз S .

В качестве эмульгаторов широко используют ПАВ различных типов, ВМС и высокодисперсные порошки разной природы.

В разбавленных эмульсиях роль эмульгатора (стабилизатора) играет

ДЭС. Стабилизирующее действие эмульгатора может проявляться двумя путями:

1) при адсорбции ионогенных эмульгаторов возникает электрический заряд поверхности капелек и создается ДЭС вокруг них;

2) неионогенные эмульгаторы при адсорбции могут создавать адсорбционные пленки со структурой геля, обладающие высокой структурной вязкостью и прочностью. Этот механизм стабилизации дисперсных систем (в том числе и эмульсий) получил название структурно-механический фактор стабилизации. Структурно-механический фактор стабилизации играет важную роль в концентрированных и желатинированных эмульсиях.

Однако эмульгатор не только придает эмульсиям агрегативную устойчивость, а также определяет тип эмульсии.

Согласно правилу Банкрофта, гидрофильные (водорастворимые) эмульгаторы образуют прямые эмульсии, а гидрофобные (водонерастворимые) эмульгаторы дают обратные эмульсии.

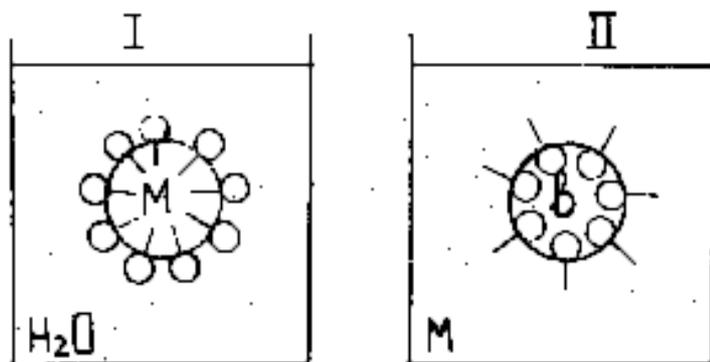


Рисунок 9.4 – Схема стабилизации прямой (I) и обратной (II) эмульсии с помощью ПАВ

Как видно из рисунка 9.4, молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности раздела фаз, вследствие своей дифильности ориентируются полярной группой – в полярную фазу, а неполярным радикалом – в неполярную.

Если эмульгатором является ПАВ, то свойства эмульгатора зависят от сбалансированности полярной и неполярной частей молекул ПАВ, т.е. дифильные молекулы должны обладать примерно одинаковым сродством к полярным и неполярным средам. Только в этом случае молекулы ПАВ не будут

преимущественно растворяются в одной из фаз, а сконцентрируются на поверхности их раздела и смогут выполнять роль стабилизатора (эмульгатора).

Гидрофильные свойства ПАВ данного типа (спирт, амин, карбоновая кислота и т.д.) одинаковы для всего гомологического ряда, т.к. они определяются взаимодействием полярной, гидрофильной группы с водой.

Липофильные свойства ПАВ в гомологическом ряду не одинаковы, т.к. они определяются взаимодействием неполярного липофильного радикала переменной длины с неполярной фазой.

Меняя природу полярной, гидрофильной группы, а также природу или размер неполярного углеводородного радикала в процессе синтеза ПАВ можно целенаправленно менять соотношение гидрофильных и гидрофобных (липофильных) свойств молекул ПАВ, а значит, регулировать свойства синтезируемого ПАВ.

Оптимальной сбалансированностью полярной и неполярной частей в молекулах мыла, содержащих от 12 до 18 атомов углерода в цепи, объясняется их хорошее стабилизирующее действие в качестве эмульгаторов.

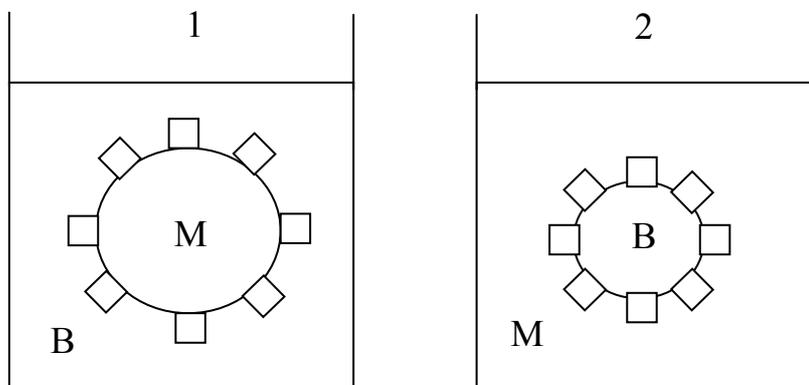
Сбалансированность дифильных молекул эмульгатора характеризуется, с одной стороны, длиной неполярного, гидрофобного углеводородного радикала, а с другой – сродством полярной, гидрофильной группы к воде. Эту сбалансированность характеризуют количественно с помощью эмпирически найденных чисел гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Если ГЛБ эмульгатора составляет $8 \div 13$, то он стабилизирует прямые эмульсии.

Если ГЛБ эмульгатора находится в пределах $3 \div 6$, то он стабилизирует обратные эмульсии.

Твердые порошковые эмульгаторы менее эффективны, чем ПАВ и ВМС. Для их использования в качестве эмульгаторов надо выполнять два условия:

- 1) размер частичек порошка должен быть в несколько раз меньше, чем размер капелек эмульсии. Однако слишком мелкие твердые частички порошка активно участвуют в броуновском движении, а поэтому не прилипают к поверхности капелек эмульсии и не создают защитного слоя вокруг них.

2) порошок должен избирательно смачиваться жидкостью, которая является дисперсионной средой. В этом случае частички порошка будут находиться на наружной поверхности капелек и будут предохранять их при столкновениях от слияния. Сказанное иллюстрирует рисунок 9.5



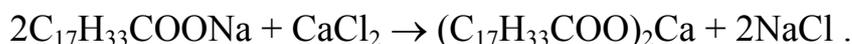
1 – эмульгатор – гидрофильный порошок (мел, глина);

2 – эмульгатор – гидрофобный порошок (сажа, сера).

Рисунок 9.5 – Стабилизация прямой (1) и обратной (2) эмульсии высокодисперсными порошками:

9.3.2 Обращение фаз в эмульсиях

Прямую эмульсию можно превратить в обратную и наоборот. Это явление получило название обращение фаз в эмульсиях. Оно наблюдается тогда, когда меняется природа (т.е. гидрофильность или гидрофобность) эмульгатора. Например, прямую эмульсию, стабилизированную гидрофильным эмульгатором, олеатом натрия (растворимым в воде), можно превратить в обратную, если в нее ввести раствор CaCl_2 . При этом произойдет реакция:



Образовавшийся олеат кальция гидрофобен (водонерастворим), а поэтому, по правилу Банкрофта, способствует образованию обратной эмульсии.

Обращение фаз может происходить при изменении рН среды. Пальмитат натрия дает стойкую прямую эмульсию при рН=10, а при рН=0 устойчива обратная эмульсия. Изменение объемного соотношения фаз М и В может вызвать обращение фаз.

9.3.3 Разрушение эмульсий и их практическое значение

В некоторых случаях возникает необходимость разрушить ту или иную эмульсию. Прямые эмульсии, стабилизированные ионогенными эмульгаторами, можно разрушить введением электролитов с многозарядными ионами. Реагируя с ионогенной группой эмульгатора, эти электролиты образуют соединения, нерастворимые в воде, и как бы переводят эмульгатор в неактивную форму.

Все эмульсии можно разрушить путем введения дезэмульгатора – высокоактивного ПАВ, вытесняющего эмульгатор с поверхности раздела фаз, но не дающего высокопрочной, вязкой адсорбционной пленки.

При повышении температуры происходит десорбция молекул ПАВ с поверхности, что приводит к потере агрегативной устойчивости системы. Механические воздействия – сбивание, центрифугирование, фильтрация – приводят к удалению эмульгатора с поверхности капелек, и следовательно, к разрушению эмульсии.

Эмульсии имеют большое практическое значение. В природе млечный сок каучуконосов представляет собой эмульсию. В пищевой технологии молоко и сливки – прямые эмульсии, маргарин и сливочное масло – обратные. В организме человека усвоение жиров осуществляется через их эмульгирование под действием желчи. В парфюмерной промышленности – кремы, в медицине – мази представляют собой обратные эмульсии. В сельском хозяйстве в виде эмульсий используются целый ряд пестицидов. Важное значение в химической промышленности имеет эмульсионная полимеризация, в строительстве широко используются водоэмульсионные краски.

9.4 Пены

Пены – это высококонцентрированные, грубые дисперсии газа в жидкости. Отдельные пузырьки газа имеют форму полиэдров, стенки которых состоят из тонких пленок жидкости. Толщина этих пленок соизмерима с длиной световых волн. По строению и ряду свойств пены подобны желатинированным эмульсиям. Пены получают путем диспергирования газа в жидкости в присутствии стабилизатора, который в этом случае называется

пенообразователем. В качестве пенообразователей можно использовать ПАВ, ВМС. Прочность пен и время их жизни зависят от свойств пленочного каркаса, которые в свою очередь определяются природой и количеством пенообразователя в системе.

Со временем стенка между пузырьками газа становится все тоньше из-за стекания жидкости, и пузырьки постепенно лопаются. Этот процесс завершается, когда система превращается в однофазный раствор пенообразователя в воде. Устойчивость пен можно характеризовать временем жизни от момента образования до полного разрушения.

Устойчивость пен можно также характеризовать высотой столба пены, образующегося при пропускании газа с определенной скоростью через раствор пенообразователя. Равновесная, постоянная высота столба пены установится тогда, когда скорость образования и разрушения пены уравниются. Устойчивость пены можно также оценить по времени жизни отдельного пузырька газа на поверхности раствор-газ – газ, как это показано на рисунке 9.6.

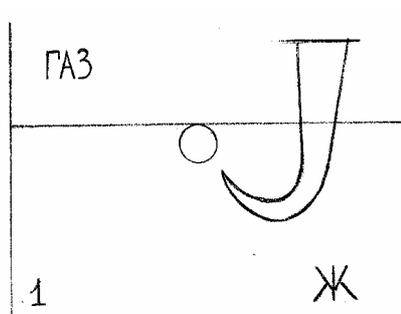


Рисунок 9.6 – Определение времени жизни газового пузырька на поверхности раствор-газ

Наиболее эффективными пенообразователями являются средние члены гомологических рядов (спиртов, кислот, аминов). Это связано с тем, что первые члены гомологических рядов не обладают достаточно высокой поверхностной активностью ($-d\sigma/dc$), а высшие члены – обладают недостаточной растворимостью.

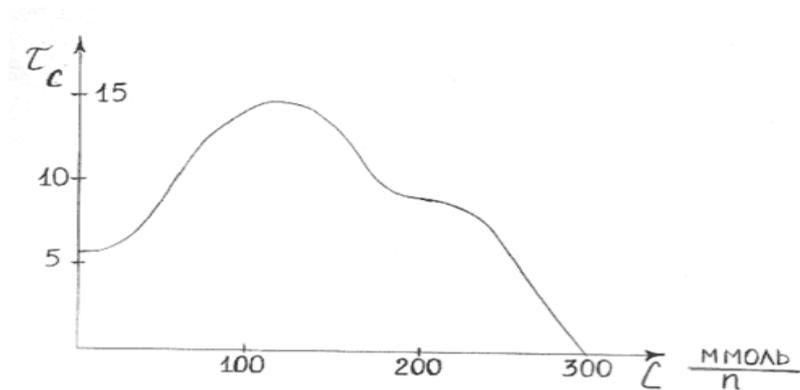


Рисунок 9.7 – Зависимость времени жизни пены от концентрации спирта

Для каждого пенообразователя существует своя оптимальная концентрация, при которой время жизни пены максимально. Мыла дают более стойкие пены, чем спирты и кислоты. Это, вероятно, связано с наличием у них ионогенной группы. Особенно эффективны как пенообразователи ВМС. При этом для них характерны две особенности:

- 1) очень большое время жизни пен – тысячи секунд (вместо одного-двух десятков секунд у спиртов);
- 2) время жизни пен растет с повышением концентрации ВМС (кривая $\tau=f(c)$ не имеет максимума).

Кроме природы и концентрации пенообразователя на устойчивость пен влияют *температура; вязкость раствора; pH раствора.*

Повышение вязкости среды всегда повышает устойчивость пен. Повышение температуры вызывает, напротив, снижение устойчивости пен. Это связано со снижением вязкости раствора, а также десорбцией пенообразователя с поверхности пленки.

Разрушение пен со временем связано не только с уменьшением толщины пленок между пузырьками газа. С течением времени в пенах идет процесс изотермической перегонки. Газ в мелких пузырьках пены находится под большим давлением, чем в крупных по законам капиллярности. По этой причине газ из мелких пузырьков диффундирует в крупные. При этом мелкие пузырьки постепенно исчезают.

9.4.1 Причины устойчивости пен

Единой теории устойчивости пен пока не существует. Большинство ученых для объяснения устойчивости пен используют три фактора: структурно-механический фактор Ребиндера; расклинивающее давление по Дерягину и эффект Гиббса. Суть структурно-механического фактора в эмульсиях и пенах аналогична. Под расклинивающим давлением понимают давление, развиваемое тонкими слоями жидкости и способное препятствовать дальнейшему утончению этих слоев под действием внешних сил.

Эффект Гиббса состоит в том, что при локальном повышении давления газа в пузырьке и растяжении жидкой пленки на данном участке снижается концентрация молекул ПАВ. При снижении концентрации ПАВ поверхностное натяжение возрастает, а это вызывает сокращение растянутой в результате деформации пленки жидкости на данном участке. Чистые жидкости не могут дать устойчивой пены, так как их поверхностное натяжение постоянно и не меняется при растяжении или сжатии пленки.

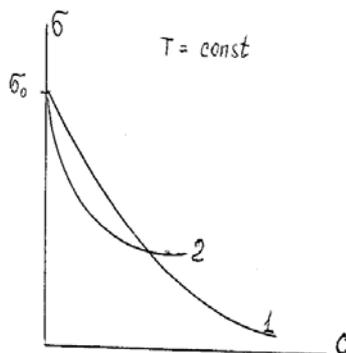


Рисунок 9.8 – Изотермы поверхностного натяжения ПАВ с разной поверхностной активностью

Наиболее стабильные пены дают те ПАВ, которые способны резко менять поверхностное натяжение при малом изменении концентрации. Более стойкую пену сможет дать ПАВ №2 (рисунок 9.8), у которого поверхностная активность ($-\frac{d\sigma}{dc}$) выше, чем у ПАВ №1, хотя последнее способно сильнее понижать поверхностное натяжение.

9.4.2 Применение пен

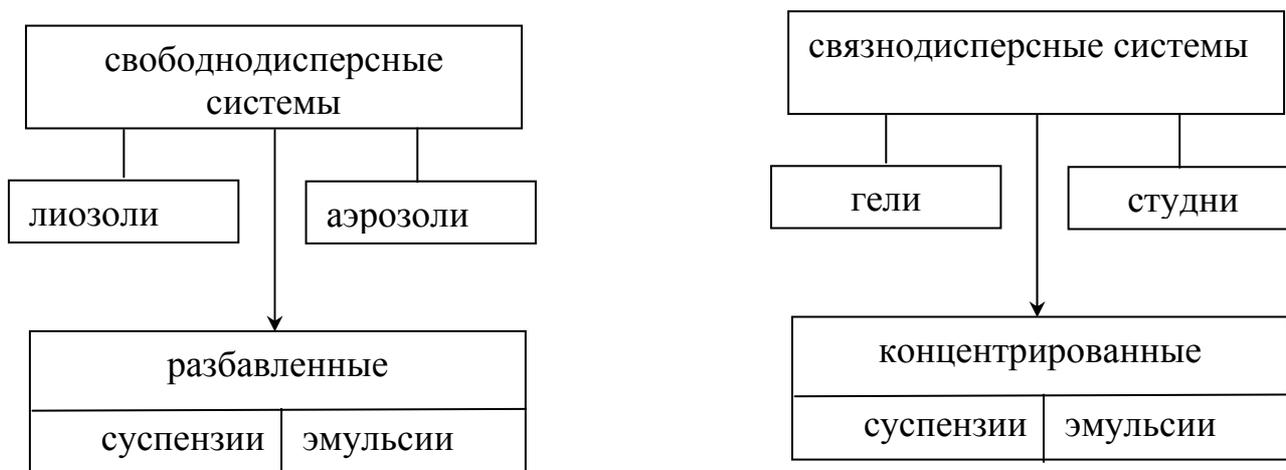
В технологии обогащения минерального сырья важное значение имеет

пенная флотация. В разнообразных процессах мойки важное место отводится пене. В химической промышленности целый ряд процессов (адсорбции, сушки, флотации и т.п.) проводят в пенных аппаратах. Высока эффективность использования пен в пожаротушении.

В ряде производств пены мешают нормальному протеканию процессов, что ставит вопрос о необходимости их разрушения. С этим приходится сталкиваться при фильтрации, центрифугировании, выпаривании, очистке сточных вод. Пеногашение осуществляют введением специальных веществ – пеногасителей и повышением температуры.

10 Структурно-механические свойства дисперсных систем

Все дисперсные системы делятся на свободнодисперсные и связнодисперсные. В свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы свободно перемещаются друг относительно друга. Такие системы обладают текучестью, т.к. они являются бесструктурными системами.



В связнодисперсных системах частицы дисперсной фазы связаны друг с другом межмолекулярными силами сцепления и образуют в дисперсионной среде пространственную сетку (структуру), а поэтому такие системы являются нетекучими. Например, золь гидроксида железа обладает текучестью, характерной для обычной жидкости. Джем, желе, являющиеся типичными студнями, – нетекучи.

Различают два типа структур дисперсного материала: первичную и вторичную. Первичная – это структура отдельных частиц (например, мицелл)

золей, суспензий и т.д. Эта структура обуславливает молекулярно-кинетические свойства дисперсий, электрические свойства (электрофорез, например, его скорость и направление).

Вторичные структуры часто называют сверхмицеллярными. Такие структуры, в свою очередь, бывают двух типов:

- 1) коагуляционные;
- 2) конденсационно-кристаллизационные.

Коагуляционные структуры делят на пространственные (рыхлые) и компактные. Пространственные, рыхлые структуры характерны для дисперсных систем с анизометричными частичками (палочкообразные, пластинчатые, игольчатые), а вторые – с изометричными частицами (шарообразные, кубические).

Существуют два условия образования коагуляционных структур в золе (или растворе полимера):

- 1) частичная или полная астабилизация первичных частиц;
- 2) превышение некоторой (критической) концентрации дисперсной фазы в растворе.

10.1 Студни и студнеобразование

Студнями (гелями) называются твердообразные, нетекучие, структурированные системы, образованные под действием межмолекулярных сил сцепления между макромолекулами полимеров (коллоидными частицами).

Ячейки пространственных структур обычно заполнены растворителем.

В зависимости от природы вещества дисперсной фазы различают два вида структурированных систем:

- 1) *гели – структурированные, двухфазные (гетерогенные) системы.* Дисперсной фазой в этом случае являются коллоидные частицы неорганических веществ;
- 2) *студни – структурированные, однофазные (гомогенные) системы.* Дисперсной фазой в этом случае являются макромолекулы полимеров.

Гели образованы жесткими частицами, а поэтому не способны

набухать (т.е. увеличивать объем при контакте с растворителем) или уменьшать объем при высушивании. Студни способны набухать и уменьшать объем при сушке.

Переход раствора полимера в студень называется желатинированием или студнеобразованием. Процесс студнеобразования зависит от концентрации полимера в растворе, природы полимера и растворителя, pH среды, температуры, присутствия электролитов, формы частиц дисперсной фазы.

Например, минимальная концентрация застудневания раствора желатина составляет 0,5 %, раствора глютина 3 %, а раствора агар-агара всего 0,2 %. Большое влияние на процесс застудневания оказывает температура. Хорошо затвердевший студень 6 %-го желатина при нагревании до температуры $45 \div 50$ °С легко разжижается и переходит в раствор.

Процесс студнеобразования, даже при низкой температуре, требует длительного времени для формирования пространственной структуры. Время, необходимое для ее образования, называется *периодом созревания*.

Скорость процесса желатинирования, как и скорость коагуляции, зависит от природы и концентрации введенного электролита. Однако электролиты по-разному влияют на скорость студнеобразования: одни из них ускоряют процесс, а другие его замедляют. При этом на процесс застудневания в основном оказывают влияние анионы. По влиянию на застудневание анионы можно расположить в лиотропный ряд:



Начиная с Cl^- наблюдается замедляющее действие анионов на застудневание.

Таблица 10.1 – Зависимость времени застудневания 5 % раствора глютина от природы электролита

Электролит	K_2SO_4	CH_3COOK	Без эл-та	KCl	KI	KCNS
Время мин.	30	45	50	85	200	не застудневает

Различное влияние анионов на скорость застудневания раствора ВМС связано с различной степенью гидратации и адсорбируемости этих анионов.

Ионы адсорбируются вместе с гидратной оболочкой. Из-за большого радиуса ионов Γ и CNS^- их гидратная оболочка имеет меньший радиус.

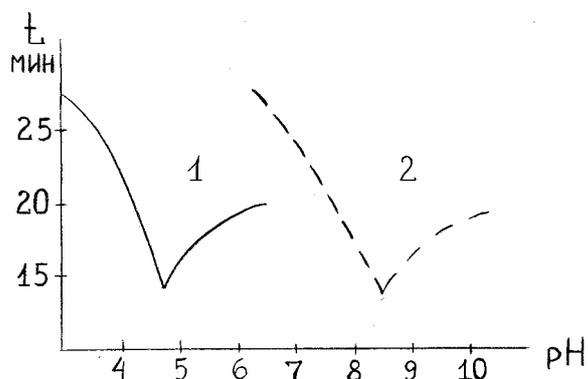


Рисунок 10.1 – Зависимость времени застудневания t от pH среды для водных растворов желатина (1) и глютина (2)

У белков время застудневания зависит от pH среды. Наиболее быстро этот процесс идет в растворах белков в ИЭТ, когда молекулы белка менее гидратированы, а вдоль цепи макромолекулы распределены заряды разных знаков.

Многие студни при хранении способны самопроизвольно уплотняться с вытеснением наружу дисперсионной среды. Это свойство студней получило название *синерезис*.

Студни (гели) при перемешивании, встряхивании способны превращаться в раствор полимера или золь. Через некоторое время при стоянии образовавшийся раствор полимера или золь самопроизвольно, изотермически превращается в студень (гель). Способность коагуляционных структур самопроизвольно, изотермически восстанавливаться после их механического разрушения называется *тиксотропией*.

Электропроводность студней близка по величине к электропроводности растворов полимеров, из которых они получены, хотя вязкость студня несравненно выше вязкости исходного раствора ВМС. Это объясняется тем, что трехмерная сетка студня не мешает движению малых по размеру ионов в растворителе, которым заполнены ячейки структуры студня. В связи с этим «микровязкость» системы при застудневании остается неизменной.

10.2 Вязкость свобододисперсных систем

Все жидкости делятся на ньютоновские (подчиняющиеся законам Ньютона и Пуазейля) и аномальные. К ньютоновским относятся все низкомолекулярные жидкости (вода, спирты, углеводороды, кислоты, альдегиды и т.д.). К аномальным относятся золи, растворы полимеров, структурированные системы.

$$F = \eta S \frac{du}{dx} \quad - \quad \text{уравнение Ньютона,} \quad (10.1)$$

откуда $F/S = P = \eta (du/dx)$,

где P – напряжение сдвига;

η – вязкость;

du/dx – градиент скорости;

$$\eta = \frac{\pi r^4 P}{8 V l} \quad - \quad \text{уравнение Пуазейля,} \quad (10.2)$$

где r, l – радиус и длина капилляра;

V – объем жидкости, прошедшей через капилляр за время τ ;

P – давление истечения.

Эйнштейн вывел уравнение, описывающее вязкость золь, из чисто гидродинамических соображений:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \varphi), \quad (10.3)$$

где α – коэффициент, учитывающий форму частиц;

φ – объемная концентрация золя.

При этом Эйнштейн исходил из следующих предположений:

- 1) мицеллы являются жесткими шарами;
- 2) концентрация мицелл сравнительно невелика;
- 3) силы взаимодействия между мицеллами отсутствуют.

Для золь с частичками неправильной формы (с анизометричными частицами – палочки, пластинки, иголки) вязкость выше рассчитанной по уравнению Эйнштейна. Это объясняется тем, что жидкость, попадающая в эллипсоид вращения вокруг частиц, оказывается как бы связанной с частицей.

Это увеличивает объемную концентрацию золя, а значит и его вязкость.

Если взять два одинаковых золя, отличающихся лишь тем, что в одном из них частички имеют ДЭС, а в другом не имеют, то вязкость первого золя будет выше, чем второго при прочих равных условиях.

Повышение вязкости золя, обусловленное образованием ДЭС вокруг его частиц, называется *электровязкостным эффектом*.

Сольватация частиц дисперсной фазы золя также увеличивает вязкость золя.

10.3 Вязкость связнодисперсных систем

Связнодисперсные системы являются нетекучими. Взаимодействие между частицами приводит к образованию в системе трехмерной пространственной сетчатой структуры. По сравнению с силами, действующими внутри частиц или макромолекул, эти силы относительно слабы и довольно легко разрываются, когда дисперсная система подвергается внешнему воздействию.

Течение в таких системах невозможно до тех пор, пока пространственный каркас не начнет разрушаться под действием внешних сил.

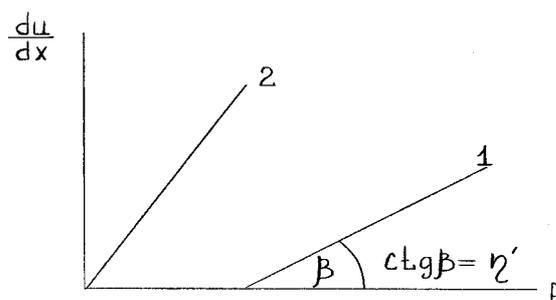


Рисунок 10.2 – Зависимость du/dx от напряжения сдвига для течения по Бингаму(1) и ньютоновской жидкости (2)

Шведов Ф.Н. и Бингам предложили уравнение, описывающее течение в таких структурированных системах:

$$P - \Theta = \eta'(du/dx) \quad \text{уравнение Шведова-Бингама} \quad (10.4)$$

где Θ – предел текучести. Это напряжение сдвига, которое вызывает разрушение пространственной структуры связнодисперсной системы.

Такое течение (1) Бингам назвал *пластическим течением*. При отсутствии пространственной структуры предел текучести $\Theta = 0$, а поэтому течение начинается без внешних усилий (прямая 2, рисунок 10.2).

$$\text{Из уравнения (10.3) следует, что } P - \Theta = \eta'(du/dx) = \text{ctg } \beta. \quad (10.4)$$

По Бингаму после достижения предела текучести Θ течение происходит с постоянной вязкостью. Однако опытные данные показывают, что в большинстве структурированных систем зависимость $du/dx = f(p)$ выражается не прямой линией, а кривой (рисунок 10.3).

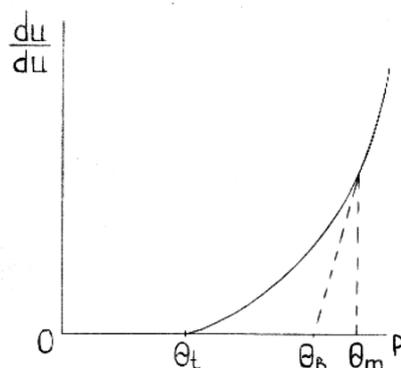


Рисунок 10.3 Зависимость du/dx от напряжения сдвига для реального пластического течения

При этом Θ_f – минимальный предел текучести. Он соответствует внешнему усилию, при котором начинается разрушение пространственного каркаса.

Θ_B – предел текучести по Бингаму. Физического смысла не имеет.

Θ_m – максимальный предел текучести. Это внешнее усилие, при котором разрушение пространственного каркаса завершается полностью и течение системы происходит с постоянной (и минимальной) вязкостью.

Для многих технически важных жидкостей (эмульсий, суспензий) характерно существенное снижение вязкости при повышении скорости течения дисперсной системы.

Ребиндер с сотрудниками установили, что при любой скорости течения в дисперсной системе происходят два противоположно направленных процесса:

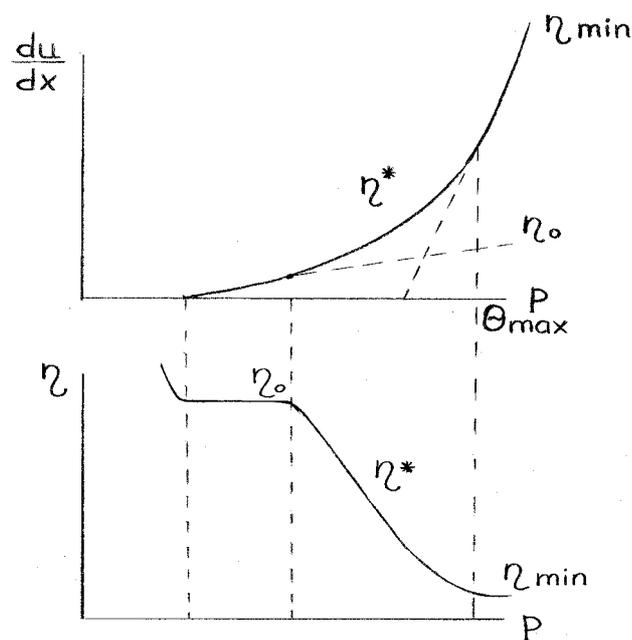


Рисунок 10.4 – Кривые течения (1) и зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига P (2):

- 1) разрушение пространственной сетки под действием внешней силы;
- 2) самопроизвольное (тиксотропное) восстановление структуры.

Равновесие этих противоположных процессов характеризуется эффективной вязкостью системы η^* (рисунок 10.4) При этом, чем больше внешнее усилие P , тем больше скорость разрушения пространственной структуры и тем меньше вязкость системы.

Вязкость структурированных систем и зольей зависит от условий опыта. Например, при достаточно длительном стоянии золя гидроксида железа вязкость его может постепенно повышаться благодаря процессу структурирования.

С другой стороны, при следующих непосредственно друг за другом измерениях вязкости золя с помощью капиллярного вискозиметра часто получают непрерывно уменьшающиеся значения, стремящиеся к определенному пределу.

В связи с изложенным вязкость зольей и структурированных систем целесообразно определять не при каком-то конкретном напряжении сдвига, а

получать кривые $du/dx = f(P)$, описывающие реологические свойства изучаемой системы в достаточно широком интервале значений P .

Заключение

Коллоидная химия превратилась в самостоятельный раздел химической науки более ста лет назад. Работы Эйнштейна и Смолуховского, экспериментально подтвержденные опытами Сведберга, доказали молекулярное строение вещества и правильность всех основных положений статистической теории броуновского движения. Эти исследования привели к окончательному решению вопроса о молекулярно-статистическом характере и границах применимости II закона термодинамики. Таким образом, эти работы вышли за рамки коллоидной химии и приобрели важное значение для развития естествознания в целом.

В нынешних условиях основные цели этой науки, ее значение и содержание (предмет самой науки) не выражаются ее устаревшим названием «коллоидная химия», которое сохранилось только по исторической традиции. Более полное название – поверхностные явления и дисперсные системы показывает объекты этой науки и подчеркивает определяющее значение межфазных поверхностных явлений.

Список использованных источников

1. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
2. Фридрихсбер, Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
3. Фролов, Ю.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
4. Расчеты и задачи по коллоидной химии / В.И.Баранова. – М.: ВШ, 1989. – 288 с.
5. Практикум по коллоидной химии /И.С.Лавров. – М.: ВШ, 1983. – 216 с.
6. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю.Г.Фролов. – М.: Химия, 1986. – 216 с.

Учебное издание

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Конспект лекций

Составитель

Оботуров Алексей Васильевич

Редактор *А.А. Щербакова*

Технический редактор *Т.В. Багуцкая*

Подписано в печать 20.09.2011. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Ризография.

Усл. печ. л. 5,9. Уч.-изд. л. 6,3.

Тираж 80 экз. Заказ 117.

Учреждение образования

«Могилевский государственный университет продовольствия».

ЛИ № 02330/013913 от 08.02.2007.

Пр-т Шмидта, 3, 212027, Могилев.

Отпечатано в учреждении образования

«Могилевский государственный университет продовольствия».

Пр-т Шмидта, 3, 212027, Могилев.