

МИНИСТЕРСТВО ТРАНСПОРТА И КОММУНИКАЦИЙ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТРАНСПОРТА»

Кафедра водоснабжения, химии и экологии

Е. В. ЛАШКИНА

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

*Рекомендовано учебно-методическим объединением
в сфере высшего образования Республики Беларусь
по образованию в области строительства и архитектуры
в качестве учебно-методического пособия для студентов специальностей
1-70 02 01 «Промышленное и гражданское строительство»,
1-70 03 01 «Автомобильные дороги»,
1-70 04 03 «Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов»*

Гомель 2022

УДК 544.77(075.8)
ББК 24.6
Л32

Рецензенты: кафедра химии Гомельского государственного университета им. Ф. Скорины (зав. кафедрой – канд. хим. наук, доцент *Н. И. Дроздова*);
ведущий химик ОАИ РУП «Производственное объединение «Белоруснефть» БелНИПИнефть» канд. хим. наук, доцент *О. А. Стоцкая*

Лашкина, Е. В.

Л32 Дисперсные системы : учеб.-метод. пособие / Е. В. Лашкина ; М-во трансп. и коммуникаций Респ. Беларусь, Белорус. гос. ун-т трансп. – Гомель : БелГУТ, 2022. – 98 с.
ISBN 978-985-554-987-2

На современном уровне систематически изложены физико-механические основы поверхностных явлений; количественные характеристики, образование, строение лиофильных и лиофобных дисперсных систем, их молекулярно-кинетические и оптические свойства, седиментационный анализ, процессы адсорбции, смачивания, капиллярные и электрокинетические явления, кинетика коагуляции. Включены вопросы для самопроверки.

Предназначено для студентов технических специальностей.

УДК 544.77(075.8)
ББК 24.6

ISBN 978-985-554-987-2

© Лашкина Е. В., 2022
© Оформление. БелГУТ, 2022

ВВЕДЕНИЕ

Стремительное развитие химии коллоидных растворов в последнее время способствует их широкому использованию в различных отраслях промышленности. Они встречаются в виде дисперсных систем, в которых одно вещество равномерно распределено внутри другого.

Дисперсные системы отличаются от истинных растворов и твердых тел большим многообразием различных признаков, совокупностью своеобразных физико-химических свойств, принципиальной термодинамической неустойчивостью и изменчивостью.

Характерной чертой дисперсных систем является их исключительное многообразие, которое можно объяснить изменениями степени раздробленности дисперсной фазы; агрегатного состояния дисперсионной среды и дисперсной фазы; химического состава фаз.

Поверхностные явления играют решающую роль в регулировании прочности строительных материалов, позволяют интенсифицировать существующие технологические процессы, они имеют важнейшее значение в зольгель-технологии, нанотехнологиях, а также процессах, протекающих при бурении горных пород.

Повышение эффективности строительного производства, его качества и экономичности во многом зависят от использования в строительстве новых химических материалов. В настоящее время в строительстве широко применяются добавки в бетоны и цементы, создаются новые клеи и лаки, пропиточные, гидрофобизирующие составы и др. Все это позволяет постепенно заменять традиционные строительные материалы более эффективными.

1 ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Дисперсная система (ДС) – это система, в которой хотя бы одно вещество находится в раздробленном состоянии.

ДС имеет два характерных признака: *гетерогенность* и *дисперсность*.

Гетерогенность означает, что система состоит как минимум из двух фаз.

Особенность ДС состоит в их дисперсности – одна из фаз обязательно должна быть раздробленной, ее называют *дисперсной фазой*. Сплошная среда, в которой раздроблена дисперсная фаза, называется *дисперсионной средой*.

Фаза считается дисперсной, если вещество раздроблено хотя бы в одном направлении. Если вещество раздроблено только по высоте, образуются пленки (ткани, пластины и т. д.). Если вещество раздроблено и по высоте, и по ширине, образуются волокна, нити, капилляры. Наконец, если вещество раздроблено по всем трем направлениям, дисперсная фаза состоит из дискретных частиц.

Характерным свойством ДС является наличие большой *межфазной поверхности*. В связи с этим определяющими являются свойства поверхности, а не частиц в целом. Характерными являются процессы, протекающие на поверхности, а не внутри фазы.

Коллоидная химия – это наука о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем. Основоположником этой науки считают Т. Грэма, выполнившего в 60-х гг. XIX в. первые систематические исследования коллоидных систем (золей). Ему же принадлежит и введение термина «коллоид». Объект исследования коллоидной химии представлен на рисунке 1.1.

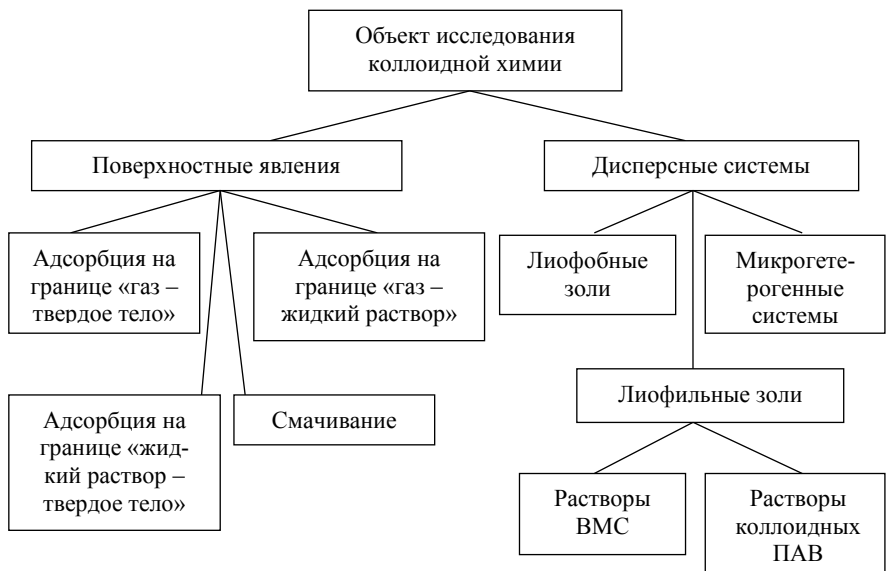


Рисунок 1.1 – Объект исследования коллоидной химии

Классификация ДС может быть проведена на основе различных свойств.

1 По степени дисперсности частиц дисперсной фазы:

- грубодисперсные системы, $d \geq 10^{-3}$ см;
- микрогетерогенные системы, $10^{-5} \leq d \leq 10^{-3}$ см;
- коллоидно-дисперсные системы или коллоидные растворы, $10^{-7} \leq d \leq 10^{-5}$ см;
- истинные растворы $d \leq 10^{-7}$ см.

Необходимо подчеркнуть, что самую большую удельную поверхность имеют частицы дисперсной фазы в коллоидных растворах.

2 По агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Дисперсная фаза и дисперсионная среда могут быть в трех агрегатных состояниях: газообразном (г), жидком (ж), твердом (т).

В таблице 1.1 представлена классификация по агрегатному состоянию фаз, предложенная Вольфгангом Оствальдом.

Таблица 1.1 – Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Агрегатное состояние		Условное обозначение фазы/среда	Название системы	Примеры
дисперсная фаза	дисперсионная среда			
г	г	г/г	Аэрозоли	Атмосфера земли
ж	г	ж/г		Туман, слоистые облака
т	г	т/г		Дымы, пыли, перистые облака
г	ж	г/ж	Газовые эмульсии, пены	Газированная вода, мыльная пена, лечебный кислородный коктейль
ж	ж	ж/ж	Эмульсии	Молоко, сливочное масло, маргарин, кремы и т. д.
т	ж	т/ж	Лиозоли, суспензии	Лиофобные коллоидные растворы, суспензии, пасты, краски
г	т	г/т	Твердые пены	Пемза, твердые пены, пенопласт, активированный уголь, пенобетон и т. д.
ж	т	ж/т	Твердые эмульсии	Вода в парафине, природные минералы с жидкими включениями, пористые тела в жидкости
т	т	т/т	Твердые золи	Сталь, чугун, цветные стекла, драгоценные камни: золото в стекле – рубиновое стекло (0,0001 %)

3 По характеру взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Эта классификация используется только для систем с жидкой дисперсионной средой. Г. Фрейндлих предложил подразделить ДС на два вида:

1) *лиофобные*, в которых дисперсная фаза не способна взаимодействовать с дисперсионной средой, а следовательно, и растворяться в ней; к ним относятся коллоидные растворы, микрогетерогенные системы;

2) *лиофильные*, в которых дисперсная фаза взаимодействует с дисперсионной средой и при определенных условиях способна в ней растворяться; к ним относятся растворы коллоидных ПАВ и растворы ВМС.

2 ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

2.1 Поверхностное натяжение

Наиболее важной характеристикой поверхности является поверхностное натяжение. Оно характеризует избыток поверхностной энергии, приходящийся на 1 м^2 межфазной поверхности.

Поверхностное натяжение (σ) равно термодинамически обратимой, изотермической работе, которую надо совершить, чтобы увеличить площадь межфазной поверхности на единицу:

$$T = \text{const}, \quad \sigma = \frac{dA_{\text{обр}}}{dS_{1,2}}, \quad [\sigma] = \text{Дж/м}^2 \text{ или } (\text{Н} \cdot \text{м})/\text{м}^2 = \text{Н/м},$$

где $dA_{\text{обр}}$ – термодинамически обратимая работа, затраченная на образование поверхности площадью $dS_{1,2}$, так как если работа совершается над системой, то она является отрицательной.

Обычно работу совершают или при условии постоянства объема и температуры ($V, T = \text{const}$), или при постоянных температуре и давлении ($P, T = \text{const}$). Рассмотрим оба варианта:

$$1) V, T = \text{const}; \quad -dA_{\text{обр}} = dF,$$

где F – свободная энергия Гельмгольца,

$$\sigma = \frac{dF}{dS_{1,2}}, \quad dF = \sigma \cdot dS_{1,2}. \quad (2.1)$$

где σ – поверхностное натяжение.

$$2) P, T = \text{const}; \quad -dA_{\text{обр}} = dG,$$

где G – свободная энергия Гиббса.

$$\sigma = \frac{dG}{dS_{1,2}}, \quad dG = \sigma \cdot dS_{1,2}. \quad (2.2)$$

Свободная энергия – это энергия, за счет которой можно произвести работу.

Поверхностное натяжение – это удельная свободная поверхностная энергия, т. е. свободная поверхностная энергия, приходящаяся на единицу межфазной поверхности.

Поверхностное натяжение характеризует различия в интенсивности межмолекулярных взаимодействий граничащих фаз. Чем больше эти различия, тем больше σ . Для границы «конденсированная фаза (твердая или жидкая) – воздух» можно пренебречь межмолекулярными взаимодействиями в воздухе ($F_{\text{газ-газ}} \approx 0$), и значит, поверхностное натяжение характеризует интенсивность межмолекулярных сил в конденсированной фазе.

2.2 Адсорбция. Общие положения, классификация

Адсорбция – это самопроизвольное изменение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме фазы.

Фазу, определяющую форму поверхности, называют *адсорбентом*, вещество, молекулы которого могут адсорбироваться, – *адсорбтивом*, уже адсорбированное вещество – *адсорбатом*. Процесс, обратный адсорбции, называют *десорбцией*.

Для количественного описания адсорбции применяют три величины.

1 *Избыточная* или *гиббсовская адсорбция* (Γ_i).

Это избыток i -го компонента в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объеме фазы, приходящийся на единицу площади поверхности:

$$\Gamma_i = \frac{(c_i^s - c_i)V_s}{S_{1,2}}, \quad (2.3)$$

где c_i^s и c_i – молярная концентрация i -го компонента соответственно в поверхностном слое и в объеме фазы;

V_s – объем поверхностного слоя, который принято считать двухмерным и равным 1 см²;

$S_{1,2}$ – площадь поверхностного слоя.

2 *Абсолютная адсорбция*.

В тех случаях, когда способность вещества к адсорбции резко выражена, и вследствие этого $c_i^s \gg c_i$ и $v_i^s \gg v_i$, адсорбцию характеризуют величиной A_i , называемой *абсолютной адсорбцией*, моль/л:

$$A_i = \frac{v_i^s}{S_{1,2}}, \quad (2.4)$$

где v_i^s – количество вещества в поверхностном слое.

3 Удельная адсорбция.

В тех случаях, когда измерить площадь поверхности $S_{1,2}$ трудно, количество i -го компонента v_i^s (или его массу m_i^s) относят к массе адсорбента m , используя величину удельной адсорбции α_i :

$$\alpha_i = \frac{v_i^s}{m} \text{ моль/кг или } \alpha_i = \frac{m_i^s}{m} \text{ кг/кг.} \quad (2.5)$$

В зависимости от природы адсорбционных сил, адсорбция может быть *физической* и *химической*.

Физическая адсорбция обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия.

Химическая адсорбция (хемосорбция) возникает в результате химической реакции между адсорбтивом и адсорбентом с образованием нового поверхностного соединения. Процесс происходит только на поверхности адсорбента.

2.3 Адсорбция на границе «жидкий раствор – газ»

Адсорбция на границе «жидкий раствор – газ» заключается в том, что растворенное в жидкости вещество концентрируется на поверхности жидкого раствора на границе с газом.

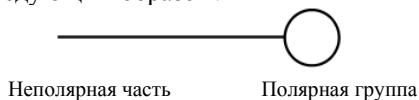
Особенности таких систем следующие:

- поверхность жидкости однородна, а следовательно, равноценна для адсорбции;
- молекулы адсорбтива (растворенного вещества) могут свободно передвигаться по поверхности жидкости под действием теплового движения, т. е. они не закреплены жестко с каким-то одним участком поверхности;
- можно пренебречь силовым полем газовой фазы, так как силы взаимодействия в газе пренебрежимо малы.

Зависимость поверхностного натяжения от природы и концентрации растворенного вещества. Различные растворенные вещества по-разному влияют на поверхностное натяжение растворов.

1 Вещества, понижающие поверхностное натяжение, называются *поверхностно-активными* (ПАВ). По отношению к водным растворам по-

верхностно-активными являются спирты, жирные кислоты и их соли, амины и другие вещества, имеющие *дифильное* строение, т. е. полярную (функциональные группы) и неполярную часть (углеводородный радикал). Молекулу ПАВ изображают следующим образом:



2 Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называются *поверхностно-инактивными* (ПИВ). К ним относятся сильные электролиты: соли, щелочи, кислоты. Ионы, образующиеся в результате диссоциации, взаимодействуют с водой сильнее, чем молекулы воды между собой. Поэтому значительная часть ионов увлекается молекулами воды в объем раствора.

3 Существуют вещества, растворение которых практически не приводит к изменению поверхностного натяжения. Такие вещества являются *поверхностно-неактивными*. К ним относятся вещества, которые имеют много полярных групп, например, сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$.

2.3.1 Уравнение адсорбции Гиббса

Исходя из второго закона термодинамики американский ученый Дж. Гиббс в 70-х гг. XIX в. вывел уравнение, связывающее величину адсорбции со способностью растворенного вещества изменять поверхностное натяжение раствора:

$$\Gamma_i = \frac{c_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc_i}. \quad (2.6)$$

где Γ_i – избыточная адсорбция i -го компонента (см. выражение (2.3));

c_i – его молярная концентрация в растворе;

R – газовая постоянная;

T – температура, при которой происходит адсорбция;

$d\sigma/dc$ – изменение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации на dc_i .

В такой форме уравнение Гиббса применяется для разбавленных растворов. Для концентрированных растворов концентрацию нужно заменить активностью:

$$\Gamma_i = \frac{a_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da_i}. \quad (2.7)$$

Уравнение Гиббса было выведено теоретически. В дальнейшем оно было подтверждено экспериментально Мак-Беном методом среза тонких слоев с последующим их химическим анализом.

2.3.2 Поверхностная активность. Правило Дюкло – Траубе

Из уравнения Гиббса следует, что характеристикой поведения вещества при адсорбции является величина производной $d\sigma/dc$, однако ее значение изменяется при изменении концентрации. Чтобы придать этой величине вид характеристической постоянной, берут ее предельное значение (при $c \rightarrow 0$). Эту величину П. А. Ребиндер (1924) назвал поверхностной активностью g :

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right), c \rightarrow 0 \quad (2.8)$$

$[g] = \text{Дж} \cdot \text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{моль} = \text{Дж} \cdot \text{м}/\text{моль}$ или $\text{Н} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

Чем в большей степени уменьшается поверхностное натяжение с увеличением концентрации адсорбируемого вещества, тем больше поверхностная активность этого вещества и тем больше его гиббсовская адсорбция.

Было установлено следующее.

1 Поверхностная активность (g) возрастает с уменьшением полярности вещества. Поэтому поверхностная активность органических кислот больше величины g для их солей.

2 В гомологическом ряду прослеживаются четкие закономерности в изменении поверхностной активности (g): она возрастает по мере увеличения длины углеводородного радикала.

На основании большого экспериментального материала в конце XIX в. Дюкло и Траубе сформулировали правило: *поверхностная активность предельных жирных кислот в водных растворах возрастает в 3–3,5 раза при удлинении углеводородной цепи на одно звено (группу $-\text{CH}_2-$).*

2.3.3 Ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое

В 1915 г. американец И. Ленгмюр ввел понятие об ориентации молекул ПАВ в поверхностном слое. Он исходил из того, что молекулы ПАВ состоят из двух частей – полярной группы (например, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) и неполярного углеводородного радикала (R). Это позволило ему сформулировать принцип независимости поверхностного действия, заключающийся в том, что при адсорбции полярная группа, обладающая большим сродством к полярной фазе, втягивается в воду, в то время как неполярный радикал выталкивается в неполярную фазу. Происходящее при этом уменьшение свободной поверхностной энергии ограничивает размеры поверхностного слоя толщиной в одну молекулу. Образуется так называемый *мономолекулярный*

слой. Схема образования такого слоя в зависимости от концентрации ПАВ в растворе приведена на рисунке 2.1.

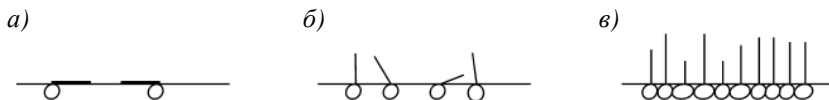


Рисунок 2.1 – Ориентация молекул ПАВ на поверхности водного раствора:
a – при малых концентрациях; *б* – при умеренных концентрациях;
в – в насыщенном адсорбционном слое

При малых концентрациях углеводородные цепи, вытолкнутые в воздух, «плавают» на поверхности воды, тогда как полярная группа погружена в воду (см. рисунок 2.1, *a*), такое положение возможно из-за гибкости углеводной цепи. С ростом концентрации число молекул в поверхностном слое увеличивается, цепи поднимаются. Какие-то из них принимают вертикальное положение (см. рисунок 2.1, *б*). В насыщенном адсорбционном слое поверхность воды оказывается непрерывно покрытой «частоколом» из вертикально ориентированных молекул ПАВ (см. рисунок 2.1, *в*), значение поверхностного натяжения в этом случае приближается к значению, характерному для чистого жидкого ПАВ на границе с воздухом.

2.3.4 Уравнение Шишковского

В 1908 г. ученый Б. А. Шишковский (Украина) эмпирическим путем получил уравнение, связывающее поверхностное натяжение водных растворов ПАВ с их концентрацией:

$$\sigma = \sigma_0 - B \cdot \ln(1 + Kc), \quad (2.9)$$

где σ – поверхностное натяжение раствора;

σ_0 – поверхностное натяжение воды;

c – концентрация раствора;

K – удельная капиллярная постоянная, которая увеличивается в 3–3,5 раза при удлинении углеводородного радикала на одно звено (группу $-\text{CH}_2-$);

B – константа, мало зависящая от природы ПАВ внутри данного гомологического ряда.

2.3.5 Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Основные положения теории.

1 Адсорбция мономолекулярна.

2 При адсорбции устанавливается динамическое равновесие, которое можно рассматривать как квазихимическое. В условиях равновесия скорости процессов адсорбции и десорбции равны.

Константа адсорбции равновесия:

$$K = \frac{k_{\text{адс}}}{k_{\text{дес}}},$$

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

$k_{\text{дес}}$ – константа скорости десорбции.

Исходя из данной теории выведено уравнение:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_c}{1 + K_c}, \quad (2.10)$$

где Γ – адсорбция при концентрации c ;

Γ_{∞} – максимальная адсорбция ПАВ;

K – константа адсорбционного равновесия.

Зависимость величины адсорбции от концентрации представлена на рисунке 2.2.

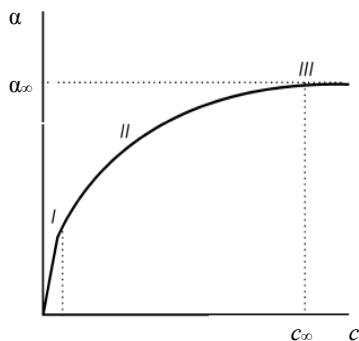


Рисунок 2.2 – Зависимость адсорбции от концентрации ПАВ

На кривой видны три участка.

I участок – прямая линия, выходящая из начала координат. Действительно, из уравнения Ленгмюра (2.10) при малых концентрациях $K_c \ll 1, 1 + K_c \approx 1$ и $\Gamma = \Gamma_{\infty} K_c$.

II участок – соответствует криволинейной части графика и описывается полным уравнением Ленгмюра (2.10).

III участок – соответствует прямой, параллельной оси абсцисс, что означает, что адсорбция достигла своего предельного значения. При этом $K_c \gg 1$ и $1 + K_c \approx K_c$. Следовательно, $\Gamma = \Gamma_{\infty}$.

2.4 Адсорбция газов и паров

На поверхности твердых тел при их контакте с газом или паром происходит *положительная адсорбция*, т. е. в условиях равновесия концентрация газа на поверхности выше, чем в объеме системы.

2.4.1 Особенности адсорбции газа или пара на твердом адсорбенте

1 Поверхность твердого тела, в отличие от поверхности жидкости, имеет сложный неоднородный характер. Даже полированное зеркало имеет на поверхности выступы размерами до $3 \cdot 10^{-7}$ см.

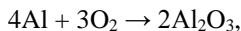
2 Адсорбция происходит не на всей поверхности, а лишь на активных центрах.

3 Адсорбция кинетически обратима – наряду с адсорбцией газа происходит его десорбция. Адсорбционное равновесие устанавливается очень быстро. Молекула газа считается адсорбированной, если она находится в поверхностном слое в течение определенного времени, называемого *временем адсорбции* τ . Существуют методы, позволяющие экспериментально определить τ . Так, для паров кадмия, адсорбированных на стекле, $\tau = 10^{-6} - 10^{-12}$ с в зависимости от температуры; для паров аргона на стекле $\tau = 3 \cdot 10^{-5}$ с при 90 К и $\tau = 75 \cdot 10^{-5}$ с при 78 К.

В зависимости от природы адсорбционных сил адсорбция газов и паров может быть *физической* и *химической*.

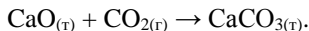
С повышением температуры физическая адсорбция уменьшается, так как возрастает интенсивность теплового движения молекул газа, стремящихся равномерно распределиться по всему объему системы. Это приводит к уменьшению времени адсорбции, а следовательно, к уменьшению количества адсорбированного вещества.

При хемосорбции молекулы адсорбата образуют с адсорбентом химические соединения. Хемосорбция может быть *поверхностной* (химическая реакция протекает только в пределах поверхностного слоя). Например, при адсорбции кислорода на поверхности алюминия происходит реакция:



в результате которой алюминий покрывается прочной оксидной пленкой.

Хемосорбция может быть и *объемной*, когда слой вещества, образовавшегося в результате реакции на поверхности, не препятствует дальнейшему проникновению газа в объем твердого адсорбента, например:



Хемосорбция, в отличие от физической адсорбции, является необратимой.

4 Поверхность адсорбента бывает *пористой*. Наличие пор приводит к тому, что адсорбция сопровождается *капиллярной конденсацией*.

5 Наряду с адсорбцией, представляющей поверхностный процесс, может происходить *поглощение* газа или пара всем объемом твердого тела (например, поглощение водорода металлическим палладием или платиной). Это явление называется *адсорбцией*.

Адсорбцию газа на твердом адсорбенте количественно характеризуют величиной a , моль/г:

$$a_i = \frac{v_i}{m}, \quad (2.11)$$

где v_i – количество i -го газа, адсорбированного на твердом адсорбенте;

m – масса адсорбента.

Величина адсорбции газа на твердом адсорбенте зависит от следующих факторов:

- температуры;
- концентрации (равновесного давления) пара или газа в поверхностном слое;
- природы твердого тела;
- природы газа.

При разработке теории мономолекулярной адсорбции газа на твердом адсорбенте И. Ленгмюр исходил из следующих допущений:

- адсорбция локализована (молекулы не перемещаются по поверхности) на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует лишь с одной молекулой газа; в результате образуется мономолекулярный слой;
- адсорбционные центры энергетически эквивалентны – поверхность адсорбента *эквипотенциальна*;
- адсорбированные молекулы не взаимодействуют между собой;
- адсорбцию газа на твердом адсорбенте можно рассматривать как *квасихимическую реакцию*, уравнение которой можно записать так:

Молекула газа + Активный центр \leftrightarrow Адсорбционный комплекс.

С увеличением концентрации (давления) газа равновесие сдвигается в сторону образования адсорбционного комплекса и свободных активных центров становится меньше.

2.4.2 Теория полимолекулярной адсорбции

Основные положения теории полимолекулярной адсорбции (Поляни, 1915 г.):

- 1) адсорбция обусловлена чисто физическими силами;
- 2) на поверхности адсорбента нет активных центров, а адсорбционные силы действуют вблизи поверхности и образуют около этой поверхности непрерывное силовое поле;
- 3) адсорбционные силы действуют на сравнительно большие расстояния, превышающие размеры отдельных молекул адсорбтива, и поэтому можно говорить о существовании у поверхности адсорбента адсорбционного объема, который заполняется молекулами адсорбтива;
- 4) действие адсорбционных сил по мере удаления от поверхности уменьшается и на некотором расстоянии становится равным нулю;
- 5) притяжение данной молекулы поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном пространстве других молекул;
- 6) адсорбционные силы не зависят от температуры и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не изменяется;
- 7) под воздействием адсорбционного поля возникает возможность образования нескольких слоев молекул адсорбата. Наибольшее притяжение и сжатие испытывает первый адсорбционный слой; газообразные продукты в нем конденсируются в жидкость. Притяжение последующих слоев снижается до тех пор, пока плотность вещества понизится до его плотности в окружающей среде.

Брунауэр, Эммет и Теллер разработали теорию применительно к адсорбции паров. Эта теория получила название **теории БЭТ** в соответствии с начальными буквами фамилий авторов.

Эта теория основана на следующих положениях:

- 1) на поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров;
- 2) каждая молекула первого слоя представляет собой активный центр для дальнейшей адсорбции, что приводит к образованию второго, третьего и т. д. слоев; при этом построение последующих слоев возможно при незаполненном первом;
- 3) взаимодействием соседних адсорбированных молекул в рамках одного слоя пренебрегают;
- 4) молекулы адсорбтива в последующих слоях по сумме статистических состояний подобны молекулам жидкости и отличаются от молекул первого слоя.

Таким образом, адсорбированная фаза может быть представлена как совокупность адсорбционных комплексов – молекулярных цепочек, начинающихся молекулами первого слоя, непосредственно связанными с

поверхностью адсорбента. При этом цепочки не взаимодействуют между собой.

Схема полимолекулярной адсорбции по теории Брунауэра, Эммета и Теллера представлена на рисунке 2.3.

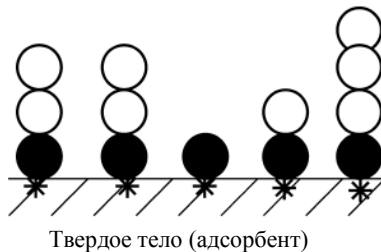
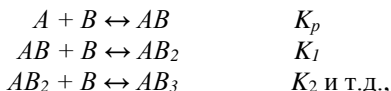


Рисунок 2.3 – Схема полимолекулярной адсорбции по теории БЭТ:

- – молекулы адсорбтива в первом слое; ○ – молекулы адсорбтива в последующих слоях;
- * – активные центры адсорбента

Авторы теории рассматривают адсорбцию как серию последовательных квазихимических реакций:



где A – активный центр;

B – молекула адсорбтива;

K_p, K_1, K_2 – константы соответствующих адсорбционных равновесий.

На теории БЭТ основан стандартный метод измерения удельной поверхности адсорбентов, катализаторов, порошков и других материалов.

2.4.3 Капиллярная конденсация

Капиллярная конденсация – это процесс конденсации паров в порах твердого тела.

Данное явление характерно для паров веществ и обусловлено наличием у адсорбента мелких пор. В таких порах пары конденсируются при давлениях p , меньших, чем давление насыщенного пара, над плоской поверхностью жидкости при той же температуре – p_s . Это становится возможным при условии смачивания жидкостью стенок капилляра и образования вогнутых менисков (если образовавшаяся жидкость не смачивает поверхность, образуется выпуклый мениск, конденсация пара над которым происходит при давлении, большем давления пара над плоской поверхностью).

Количество удерживаемой капиллярными силами жидкости зависит от радиуса кривизны r поверхности раздела «жидкость – пар» согласно уравнению Кельвина (Томсона):

$$p = p_s \cdot e^{-\frac{2\sigma V_m}{rRT}}, \quad (2.12)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости, образующейся при конденсации пара;

V_m – молярный объем этой жидкости;

R – газовая постоянная;

T – температура.

Капиллярную конденсацию используют для улавливания паров пористыми сорбентами. Большую роль она играет в процессах сушки, удерживания влаги почвами, строительными и другими материалами.

2.4.4 Зависимость адсорбции газов от свойств адсорбента

Все адсорбенты подразделяются на две принципиально разные группы:

- 1) адсорбенты с гладкой поверхностью (непористые адсорбенты);
- 2) пористые адсорбенты.

При одинаковой степени измельчения пористые адсорбенты имеют гораздо большую удельную поверхность, чем непористые, и, кроме того, адсорбция на них может сопровождаться капиллярной конденсацией.

Непористые адсорбенты.

Адсорбция на непористых адсорбентах зависит в основном:

- от сродства адсорбента к адсорбтиву. Это сродство тем сильнее, чем резче выражена склонность к образованию определенных связей. Так, графитированная сажа неполярна, поэтому на ней сильнее адсорбируются неполярные органические соединения. На поверхности ионных кристаллов (полярные адсорбенты) лучше адсорбируются полярные вещества. На поверхности оксидов обычно имеются гидроксильные группы, способные образовывать водородные связи, поэтому они прочно удерживают воду, спирты, амины и т. д.;

- от дисперсности адсорбента. В промышленности получают высокодисперсные порошки с удельной поверхностью порядка сотен квадратных метров на 1 г вещества, однако из-за их легкой всплываемости их чаще используют в качестве наполнителей полимеров, лаков и смазок.

Наиболее распространенными непористыми адсорбентами являются: оксиды (TiO_2 , SiO_2), соли (ZnSO_4 , BaSO_4), белая сажа, азросил.

Пористые адсорбенты.

Пористые тела – это твердые тела, внутри которых имеются поры, обуславливающие наличие внутренней межфазной поверхности.

Адсорбция на пористых телах, так же как на непористых, требует достаточного сродства между адсорбентом и адсорбтивом. Однако кроме этого, она зависит от размеров пор и от пористости.

В зависимости от размеров пор пористые адсорбенты подразделяют:

а) на макропористые, $r_{\text{пор}} > 100 \dots 200$ нм, $S_{\text{уд}} = 0,5 \dots 2,0$ м²/г; поры играют роль транспортных каналов;

б) переходнопористые (капиллярно-пористые), $r_{\text{пор}}$ в пределах 1,5–100 нм, $S_{\text{уд}}$ в пределах 10–500 м²/г. На стенках этих пор при малых давлениях происходит полимолекулярная адсорбция паров, которая с увеличением давления заканчивается капиллярной конденсацией. Из промышленных адсорбентов к ним относятся силикагели, алюмогели, алюмосиликагели.

в) микропористые (размеры пор соизмеримы с размерами адсорбированных молекул), $r_{\text{пор}}$ в пределах 0,5–1,5 нм, $S_{\text{уд}}$ в пределах 500–1000 м²/г. Противоположные стенки пор так близко расположены друг к другу, что их силовые поля перекрываются и адсорбция происходит во всем объеме пор. К ним относятся цеолиты и активные угли.

Пористость (Π) – это отношение объема пор $V_{\text{п}}$ к общему объему тела $V_{\text{общ}}$:

$$\Pi = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{общ}}}, \quad (2.13)$$

т. е. пористость определяет объем пор, приходящихся на единицу объема тела, т. е. долю пустот в его структуре.

Пористость может измеряться в долях или процентах. Пористость определяет удельную поверхность адсорбента – чем она больше, тем больше емкость адсорбента.

Структура пористого тела в значительной мере влияет на кинетику адсорбции, так как появляется стадия переноса вещества внутри пор. Часто эта стадия определяет время установления равновесия. К числу наиболее распространенных пористых адсорбентов относятся активные угли (их получают из каменного угля, торфа, дерева, животных костей, ореховых косточек и др., причем лучшими считаются угли, полученные из скорлупы кокосовых орехов или абрикосовых косточек), силикагели и алюмогели (гидратированные SiO_2 и Al_2O_3), цеолиты.

Цеолиты (от греч. *цео* – кипеть, *литос* – камень) получили свое название за способность эффективно поглощать воду, которая при нагревании испаряется, производя впечатление кипящего камня. Цеолиты являются молекулярными ситами, адсорбирующими лишь определенные компоненты из газовых смесей. Цеолиты представляют собой природные и синтетические алюмосиликаты, имеющие трубчатые полости строго определенного для каждого класса диаметра в диапазоне 0,4–1,1 нм.

2.4.5 Зависимость адсорбции от свойств газа

Для положительной адсорбции адсорбент должен обладать определенным сродством к адсорбтиву. Газ адсорбируется тем лучше, чем:

- легче он сжижается;
- выше его критическая температура;
- выше его температура конденсации;
- больше значение константы a в уравнении Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (2.14)$$

(поправка a / V^2 учитывает взаимное притяжение молекул газа).

В таблице 2.1 приведены данные, характеризующие связь между адсорбцией и физическими свойствами некоторых газов.

Таблица 2.1 – Зависимость адсорбции от физических свойств некоторых газов

Газ	Молярная масса, г/моль	Температура кипения, К	Критическая температура, К	Объем газа в см ³ адсорбированного 1 г угля при температуре 288 К
SO ₂	64	263	430	379,7
NH ₃	17	240	405	180,9
N ₂ O	44	183	309	54,2
C ₂ H ₂	26	189	308	48,9
CO ₂	44	195	242	47,6
CO	28	81	134	9,3
N ₂	28	77	126	8,0
H ₂	2	20	33	4,7

Связь между адсорбцией и физическими свойствами газов обнаруживается только при физической адсорбции. При хемосорбции, вследствие ее специфичности, такой связи обычно нет.

2.4.6 Практическое применение адсорбции газов

Адсорбция газов на твердых адсорбентах применяется:

- для извлечения отдельных компонентов из газовых смесей и для полного разделения смесей;
- поглощения отравляющих газов;
- рекуперации (восстановления) растворителей: ацетона, бензола, ксилола, хлороформа, сероуглерода и др.;

- улавливания различных промышленных выбросов, очистки воздуха от агрессивных газов;
- осушки газов в различных целях: повышения теплотворной способности природного газа, предотвращения образования ледяных «пробок» в трубопроводах, обеспечения сухой атмосферы в производствах и т. д.;
- осуществления разнообразных гетерогенных реакций на границах раздела фаз.

Огромную роль адсорбция играет в гетерогенном катализе, когда на поверхности катализатора происходит концентрирование реагентов, определенное ориентирование молекул, поляризация и переход в наиболее активное состояние, способствующее ускорению процесса.

Питание растений углекислым газом из воздуха связано с предварительной адсорбцией газа на листьях.

Дыхание животных и человека протекает в результате предварительной адсорбции кислорода на поверхности легких.

2.5 Адсорбция растворенного в жидкости вещества на твердом адсорбенте

Адсорбция на границе раздела «твердое тело – жидкость» – это самопроизвольное концентрирование растворенного вещества вблизи поверхности твердого адсорбента.

Явления адсорбции из жидких растворов на твердых адсорбентах многообразны и классифицируются обычно в зависимости от природы адсорбтива: молекулярная адсорбция; ионная адсорбция; адсорбция коллоидных частиц.

2.5.1 Молекулярная адсорбция из растворов

Молекулярная адсорбция – адсорбция из растворов неэлектролитов или слабых электролитов. В таких случаях растворенные вещества адсорбируются на поверхности твердого тела в виде молекул. Особенность такой адсорбции состоит в том, что наряду с растворенным веществом адсорбируются молекулы растворителя. Активные центры на поверхности твердого тела в той или иной степени заняты молекулами растворителя, которые должны быть вытеснены с поверхности молекулами растворенного вещества для адсорбции.

Экспериментально адсорбцию a , моль/г, растворенных веществ на твердом адсорбенте изучают, измеряя молярную концентрацию раствора до контакта с адсорбентом (c_0) и после наступления адсорбционного равновесия (c_s):

$$a = \frac{(c_0 - c_s)V}{m}, \quad (2.15)$$

где a – количество адсорбированного вещества, приходящегося на 1 г адсорбента;

m – масса адсорбента;

V – объем раствора, из которого идет адсорбция, дм^3 .

Факторы, влияющие на молекулярную адсорбцию:

- равновесная концентрация растворенного вещества;
- природа растворителя;
- природа адсорбента;
- природа растворенного вещества;
- температура адсорбции.

Зависимость молекулярной адсорбции от равновесной концентрации адсорбтива (c_s):

Эта зависимость описывается изотермами адсорбции, которые можно свести к следующим пяти типам:

1) изотерма Ленгмюра, которая отвечает мономолекулярной адсорбции и описывается уравнением Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{Kc_s}{1 + Kc_s}; \quad (2.16)$$

2) изотерма полимолекулярной адсорбции, которая может быть описана уравнением теории БЭТ;

3) изотерма адсорбции, которая сопровождается абсорбцией;

4) изотерма адсорбции для случаев, когда адсорбент достаточно хорошо адсорбирует растворитель;

5) изотерма отрицательной адсорбции, когда концентрация молекул растворенного вещества в адсорбционном слое меньше, чем в объеме раствора.

Влияние на молекулярную адсорбцию природы растворителя.

Так как молекулы адсорбтива и молекулы растворителя являются конкурентами при адсорбции, очевидно, что чем хуже адсорбируется растворитель, тем лучше будет адсорбироваться растворенное вещество. А растворитель адсорбируется тем хуже, чем больше его поверхностное натяжение (σ). Отсюда вытекают две закономерности:

1) адсорбция на твердом адсорбенте идет лучше из водных растворов и хуже из органических растворов;

2) правило Шилова: чем лучше растворитель растворяет вещество, тем хуже вещество адсорбируется из раствора.

Влияние на молекулярную адсорбцию природы адсорбента.

Из свойств адсорбента на адсорбцию влияют его полярность и пористость. Экспериментальные данные позволили сформулировать правило: *неполярные твердые тела лучше адсорбируют неполярные адсорбтивы, и наоборот.*

Влияние пористости зависит от соотношения размеров пор адсорбента и молекул растворенного вещества. Если молекулы растворенного вещества малы и легко проникают в поры твердого тела, то пористость больше и лучше идет адсорбция. Крупные молекулы не могут попасть в узкие поры адсорбента, вследствие чего адсорбция уменьшается. Это подтверждает правило Дюкло – Траубе – с ростом длины молекулы адсорбтива выше определенного критического значения адсорбция уменьшается.

Влияние на молекулярную адсорбцию природы адсорбтива.

Определить влияние природы адсорбтива можно, исходя из правила уравнивания полярностей Ребиндера. Процесс адсорбции идет в сторону уравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей.

Полярность фазы можно характеризовать величиной ϵ – диэлектрической проницаемостью. Чем больше ϵ , тем больше полярность фазы. Исходя из правила Ребиндера, растворенное вещество будет адсорбироваться на твердом теле, если выполняется условие:

$$\epsilon_p < \epsilon_{p.v} < \epsilon_{тв}, \text{ тем лучше, чем больше величина } (\epsilon_{тв} - \epsilon_p);$$

$$\epsilon_p < \epsilon_{p.v} < \epsilon_{тв}, \text{ тем лучше, чем больше } (\epsilon_p - \epsilon_{тв}),$$

где ϵ_p – диэлектрическая проницаемость соответственно растворителя,

$\epsilon_{p.v}$ – растворенного вещества,

$\epsilon_{тв}$ – твердого вещества.

Из правила уравнивания полярностей Ребиндера можно сделать ряд важных выводов, касающихся адсорбции ПАВ из растворов. Мы знаем, что ПАВ в силу своей дифильности растворяются как в полярных растворителях, так и в неполярных. В зависимости от вида растворителя должен выбираться подходящий адсорбент. Так, для адсорбции ПАВ из водных растворов следует использовать гидрофобные (неполярные) твердые тела, например, уголь. В этом случае выполняется условие: $\epsilon_{\text{уголь}} < \epsilon_{\text{ПАВ}} < \epsilon_{\text{в.д}}$.

Адсорбция будет тем больше, чем больше разность $(\epsilon_{\text{в.д}} - \epsilon_{\text{адс}})$. При адсорбции молекулы ПАВ строго ориентированы: углеводородный радикал взаимодействует с поверхностью угля, а полярная часть – с водой. Этим правилом объясняется тот факт, что в водных растворах стирального порошка (ПАВ) гораздо легче и быстрее стираются синтетические ткани, чем хлопчатобумажные или льняные, так как последние являются гораздо более полярными, а значит, $(\epsilon_{\text{в.д}} - \epsilon_{\text{синт}}) > (\epsilon_{\text{в.д}} - \epsilon_{\text{х.б}})$ и адсорбция стирального порошка на синтетической ткани больше, чем на хлопчатобумажной или льняной.

Для адсорбции ПАВ из неполярных растворителей (бензола, толуола и т. д.) следует использовать гидрофильный адсорбент – силикагель (SiO_2), глину и т. д. Ориентация молекул ПАВ такова, что неполярный углеводородный радикал направлен в неполярный растворитель, а полярная часть молекулы взаимодействует с полярным адсорбентом. В этом случае выполняется неравенство: $\epsilon_{\text{н.г.}} < \epsilon_{\text{ПАВ}} < \epsilon_{\text{тв.}}$.

Время адсорбции. Влияние температуры на адсорбцию.

Адсорбция из растворов идет медленнее адсорбции газов, так как диффузия в жидкостях протекает значительно медленнее, но может быть ускорена перемешиванием. Особенно медленно происходит адсорбция больших молекул на мелкопористых адсорбентах, так как в этих случаях равновесие устанавливается медленно или вовсе не наступает. Повышение температуры приводит к уменьшению адсорбции, но в меньшей степени, чем при адсорбции газов.

2.5.2 Ионная адсорбция из растворов

Ионная адсорбция – адсорбция из растворов сильных электролитов. В таком случае растворенное вещество адсорбируется в виде ионов.

Ионная адсорбция является более сложным процессом по сравнению с молекулярной адсорбцией, так как в растворе присутствуют уже частицы как минимум трех видов: катионы, анионы растворенного вещества и молекулы растворителя.

Особенности ионной адсорбции.

- 1 Адсорбируются заряженные частицы (ионы), а не молекулы.
- 2 Адсорбция происходит только на полярных адсорбентах, часто ее так и называют – полярная адсорбция.
- 3 Адсорбция сопровождается образованием двойного электрического слоя (ДЭС).
- 4 Адсорбция является избирательной, т. е. на каждом данном адсорбенте катионы и анионы адсорбируются неодинаково.
- 5 В основе ионной адсорбции лежат химические силы, и она чаще всего кинетически необратима.
- 6 Для ионной адсорбции характерно явление обменной адсорбции.

Факторы, влияющие на ионную адсорбцию.

1 Химическая природа адсорбента.

Чем более полярным является адсорбент, тем лучше он адсорбирует ионы из водных растворов. На активных центрах, несущих положительный заряд, адсорбируются анионы, на отрицательных – катионы.

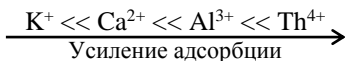
2 Химическая природа ионов.

а) На адсорбцию ионов большое влияние оказывает величина радиуса иона. Чем больше кристаллический радиус иона при одинаковом заряде,

тем лучше он адсорбируется, так как с увеличением кристаллического радиуса иона возрастает его *поляризуемость*, а следовательно, способность притягиваться к полярной поверхности – адсорбироваться на ней. Одновременно увеличение кристаллического радиуса приводит к уменьшению гидратации иона, а это облегчает адсорбцию. В соответствии с этим ионы можно расположить в ряды по возрастающей способности к адсорбции, называемые *лиотропными рядами* или *рядами Гофмейстера*:

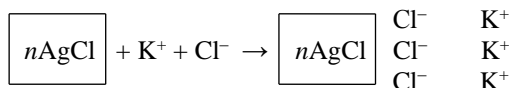


б) Чем больше заряд иона, тем сильнее ион притягивается противоположно заряженной поверхностью твердого тела, тем сильнее адсорбция:



Особый интерес для коллоидной химии представляет адсорбция ионов поверхностью *кристалла*, в состав которого входят такие же или родственные ионы. В этом случае адсорбцию можно рассматривать как *кристаллизацию*, т. е. *достройку кристаллической решетки* способными адсорбироваться на ней ионами. Это позволило Панету и Фаянсу сформулировать следующее правило: *на кристаллической поверхности адсорбируются те ионы, которые способны достраивать кристаллическую решетку и дают труднорастворимое соединение с ионами, входящими в кристалл.*

Так, если мы имеем кристалл хлорида серебра $n\text{AgCl}$, а в растворе ионы K^+ и Cl^- , то адсорбироваться на кристалле будут ионы Cl^- :



2.5.3 Ионообменная адсорбция

Ионообменная адсорбция – это процесс, при котором твердый адсорбент обменивает свои ионы на ионы того же знака из жидкого раствора.

Первые сообщения об ионообменной адсорбции были сделаны в 1850 г. независимо друг от друга английскими учеными Томпсоном и Уэем. Изучая

способность почв к поглощению удобрений и их вымыванию дождем, они обнаружили обмен ионами между почвой и водными растворами солей.

Особенности обменной адсорбции.

Обменная адсорбция специфична, т. е. к обмену способны только определенные ионы, по своей природе этот процесс приближается к химическим явлениям; не всегда обратима; протекает более медленно, чем молекулярная адсорбция; может приводить к изменению pH среды. Вещества, проявляющие способность к ионному обмену, называются *ионитами*. Иониты имеют структуру в виде каркаса, «сшитого» обычно ковалентными связями. Каркас имеет положительный или отрицательный заряд, скомпенсированный противоположным зарядом подвижных ионов (противоионов), которые могут легко заменяться на другие ионы с зарядом того же знака. Каркас выступает в роли полииона и обуславливает нерастворимость ионита в растворителях.

Классификация ионитов.

Единой классификации ионитов нет. Обычно их классифицируют по следующим признакам: по происхождению (природные и синтетические); по составу (неорганические и органические); по знаку заряда обменивающегося ионов (катиониты, аниониты, амфолиты).

К природным неорганическим ионитам, обменивающимся катионами, относятся кристаллические силикаты типа цеолитов: шабазит, глауконит и др.; к природным анионитам – некоторые минералы, например, апатит.

Природными ионитами органического происхождения являются, например, содержащиеся в почве гуминовые кислоты – высокомолекулярные соединения с различными функциональными группами, способными к ионному обмену. Они обладают амфотерными свойствами и поэтому могут обменивать как катионы, так и анионы. Природные иониты не нашли широкого практического применения так как имеют ряд недостатков, в частности, они химически нестойки и не обладают достаточной механической прочностью.

Первыми синтетическими ионитами были плавленные и гелеобразные *пермутиты* – алюмосиликаты, подобные природным цеолитам. Гелеобразные пермутиты сравнительно долго применяли для умягчения воды.

Широкое распространение получили иониты на основе органических смол – синтетические ионообменные смолы. Их преимущества:

- высокая механическая прочность;
- высокая химическая стойкость;
- большая сорбционная емкость, так как обмен ионами часто идет по всему объему смолы, а структура смолы обычно проницаема для ионов, находящихся в растворе. Размеры зерен ионитов находятся в пределах от 0,25 до 2,0 мм.

Смолы, способные обмениваться катионы, называют *катионитами*, они содержат следующие группы: $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$ (фенольные). Примерами катионитов являются фенолформальдегидные смолы.

Смолы, способные обмениваться анионами, называют *анионитами*, они содержат следующие активные группы: $-\text{NH}_2$; $=\text{NH}$; $\equiv\text{N}$; $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$.

2.5.4 Смачивание

Смачивание – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым или другими жидкими телами при наличии одновременного контакта с воздухом. Явления смачивания близки к адсорбционным, так как и те и другие определяются *интенсивностью взаимодействия между молекулами различных веществ*.

Рассмотрим явление смачивания на примере капли жидкости, нанесенной на поверхность твердого тела (существует также явление смачивания одной жидкости другой). При этом могут наблюдаться два крайних случая.

1-й случай. Капля жидкости самопроизвольно растекается на поверхности, пока не покроет всю поверхность или пока слой жидкости не станет мономолекулярным. Это *полное смачивание*. Пример: капля воды на обезжиренном стекле.

2-й случай. Капля жидкости на твердой поверхности самопроизвольно принимает почти сферическую форму. В этом случае говорят, что твердая поверхность не смачивается жидкостью, наблюдается *полное несмачивание*. Пример: капля ртути на неметаллической поверхности.

Между этими крайними случаями наблюдаются различные промежуточные, когда поверхность *частично смачивается* жидкостью.

Мерой смачивания является краевой угол θ , иногда его называют *углом смачивания*.

Краевой угол (θ) – это угол, который образует капля с поверхностью твердого тела со стороны жидкости. Это угол между твердой поверхностью и касательной в точке соприкосновения фаз (угол всегда измеряют со стороны жидкости).

Если вода на твердой поверхности образует $\theta < 90^\circ$, то такую поверхность называют *гидрофильной*, если $\theta > 90^\circ$, то поверхность называют *гидрофобной*.

Приводим значения краевого угла, образуемого водой на поверхности различных твердых тел в атмосфере воздуха: кварц – 0° ; малахит – 17° ; графит – $55-60^\circ$; тальк – 69° ; сера – 78° ; парафин – 106° ; фторопласт – 108° .

Очевидно, что чем больше краевой угол, тем в меньшей степени жидкость смачивает поверхность твердого тела. Как было указано выше, степень смачивания, а значит, и краевой угол зависят от соотношения величин

поверхностного натяжения на границах: воздух – твердое тело $\sigma_{\text{тв-г}}$, жидкость – твердое тело $\sigma_{\text{тв-ж}}$ и воздух – жидкость $\sigma_{\text{ж-г}}$.

2.5.5 Адгезия

Адгезия (прилипание) – это взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями конденсированных фаз разной природы. Если две взаимно нерастворимые жидкости, либо жидкость и твердое тело, либо два твердых тела приведены в тесный контакт, то под действием межмолекулярных сил они прочно прилипают друг к другу, так что для их разделения нужно произвести определенную работу. Как правило, адгезия и смачивание сопутствуют друг другу и соответствующим образом характеризуют межфазное взаимодействие. Адгезия обусловлена *стремлением системы к уменьшению поверхностной энергии, следовательно, является самопроизвольным процессом.*

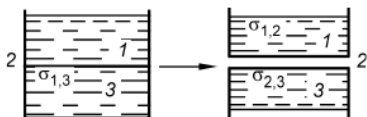
Работа адгезии W_a – это работа обратимого разрыва адгезионной связи, отнесенная к единице площади, Дж/м².

Возможны три случая адгезии.

1 Адгезия между двумя жидкостями.

Предположим, что две жидкости 1 и 3 соприкасаются друг с другом и находятся в среде 2. Мысленно отделим их друг от друга (рисунок 2.4). Тогда образуются две поверхности: жидкости 1 с поверхностным натяжением $\sigma_{1,2}$, жидкости 3 с поверхностным натяжением $\sigma_{2,3}$, а поверхность раздела с поверхностным натяжением $\sigma_{1,3}$ исчезнет.

Рисунок 2.4 – Изменение межфазных поверхностей при отделении несмешивающихся жидкостей 1 и 3 в среде 2



Работа адгезии:

$$W_a = \sigma_{1,2} + \sigma_{2,3} + \sigma_{1,3}. \quad (2.17)$$

Это уравнение впервые вывел Дюпре. Из уравнения Дюпре следует, что работа адгезии W_a тем больше, чем больше поверхностные натяжения исходных компонентов и чем меньше конечное межфазное натяжение.

2 Адгезия между жидкостью и твердым телом.

Предположим, что на поверхности твердого тела 3 находится капля жидкости 1 в среде 2. Работу адгезии по уравнению (5.9) вычислить нельзя, так как поверхностные натяжения $\sigma_{1,2}$ и $\sigma_{2,3}$ обычно неизвестны. Однако эти величины можно исключить из уравнения Дюпре. Тогда

$$W_a = \sigma_{1,2} + \sigma_{1,2} \cdot \cos \theta = -\sigma_{1,2} \cdot (1 + \cos \theta). \quad (2.18)$$

3 Адгезия между твердыми телами.

Работу адгезии в этом случае невозможно вычислить с помощью уравнений (2.17) и (2.18), так как поверхностное натяжение на границе «твердое тело – воздух» обычно неизвестно. Для объяснения адгезии твердого тела к твердому телу был предложен ряд теорий, применимых к различным частным случаям, однако универсальной теории до сих пор не существует.

Работу адгезии определяют экспериментально при непосредственном разрушении соединения или косвенными методами.

Практическое применение рассмотренных явлений.

Адсорбция на границе «твердое тело – жидкость» имеет огромное практическое значение. Она лежит в основе:

- гетерогенного катализа;
- хроматографии;
- крашения;
- процессов извлечения примесей и очистки жидкостей;
- разрушения дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой;
- промышленного производства пищевых продуктов (очистки этанола).

Большое практическое значение смачивание имеет в следующих сферах:

- в текстильной технологии хорошее смачивание волокна и тканей является условием качественного крашения, отбеливания, стирки и т. д.;
- хорошее смачивание важно для успешного применения инсектофунгицидов, так как листья растений и шерстяной покров животных всегда гидрофобны;
- смачивание соответствующими жидкостями металлов облегчает их механическую обработку (резание, сверление, шлифовку, полировку);
- бурение нефтяных скважин в горных породах облегчается, если применять специальные бурильные растворы, содержащие смачиватели;
- при лужении, спайке и сварке металлов, а также склеивании твердых тел необходимо хорошее смачивание поверхности;
- на явлениях избирательного смачивания основана флотация – важнейший метод обогащения руд и т. д.

Наряду со смачиванием для многих процессов играет большую роль адгезия. К таким процессам относятся:

- склеивание материалов;
- нанесение лакокрасочных и гальванических покрытий;
- получение материалов на основе связующих и наполнителей (бетон, резина, стеклопластики и т. д.);
- сварка и пайка металлов;
- печатание;
- крашение.

Адгезия в значительной степени определяет качество материалов и изделий.

3 КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ (ЛИОФОБНЫЕ ЗОЛИ)

Коллоидными растворами называются высокодисперсные гетерогенные системы, в которых хотя бы одно вещество находится в коллоидном состоянии.

Коллоидное состояние – это высокодисперсное состояние, когда вещество раздроблено до частиц размерами 10^{-7} – 10^{-5} см, невидимых в оптический микроскоп, но представляющих собой агрегаты, состоящие из множества молекул или ионов, такого множества, что этим частицам присущи свойства отдельной термодинамической фазы, называемой *дисперсной фазой*.

Среда, в которой распределены частицы дисперсной фазы, называется *дисперсионной средой*.

3.1 Методы получения лиофобных золей

Общие условия получения лиофобных золей – нерастворимость или очень малая растворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде и наличие в среде веществ, которые способны стабилизировать частицы дисперсной фазы – *стабилизаторов*.

Получить коллоидные растворы можно измельчением крупных частиц до коллоидных размеров (диспергационные методы) и укрупнением молекул и ионов (конденсационные методы).

3.1.1 Диспергационные методы

Диспергационные методы – это способы получения лиофобных золей путем дробления крупных кусков до агрегатов коллоидных размеров.

Существенные черты диспергационных методов:

- измельчение производится в инертной среде;
- диспергирование является несамопроизвольным процессом. Образование дополнительной межфазной поверхности связано с накоплением дополнительной свободной поверхностной энергии и происходит за счет совершения внешней работы.

В зависимости от вида внешней работы, которая совершается над грубодисперсной системой, диспергационные методы можно подразделить на механическое, ультразвуковое и электрическое диспергирование.

Механическое дробление грубодисперсных систем осуществляется путем: раздробления, удара, истирания, расщепления.

Измельчение частиц до размеров в несколько десятков микрон осуществляется с помощью *шаровых мельниц*.

Шаровая мельница – это полый цилиндрический сосуд, частично заполненный шарами из того же материала, что и сам цилиндр (сталь, агат, фар-

фор и др.), занимающими 30–40 % от общего объема сосуда. При медленном вращении цилиндра шары перекатываются, истирая и дробя материал.

Очень тонкое раздробление (до 0,1–1,0 мк) достигается на специальных *коллоидных мельницах* с узким зазором между быстро вращающимся ротором (10–20 тыс. об/мин) и неподвижным корпусом, причем частицы разбиваются или истираются в зазоре.

Работами П. А. Ребиндера установлено явление понижения сопротивления твердых тел упругим и пластическим деформациям, а также механическому разрушению под влиянием адсорбции поверхностно-активных веществ. Эти явления обусловлены облегчением развития микрощелей в поверхностных слоях деформируемого и разрушаемого тела. Поверхностно-активные вещества облегчают диспергирование и способствуют значительному повышению степени дисперсности.

Следует иметь в виду, что механическое диспергирование является очень энергоемким процессом. Достаточно отметить, что энергия, расходуемая в стране на размол цемента, превышает энергию, вырабатываемую ГЭС.

Диспергирование ультразвуком происходит за счет разрывающих усилий. Они возникают в жидкости или твердом теле при прохождении через них ультразвуковых колебаний с частотой более 20000 Гц в секунду (эти колебания не улавливаются человеческим ухом). При прохождении звуковой волны в системе возникают местные, быстро чередующиеся сжатия и расширения вещества, которые приводят к его разрушению. Этот метод применим и является эффективным только при диспергировании малопрочных веществ (сера, графит, крахмал, краски и т. д.).

Электрическое диспергирование. Этим методом получают коллоидные растворы металлов путем распыления в вольтовой дуге электродов из металла, погруженных в воду. Метод был изобретен Г. Бредигом в 1898 г. Для получения более стойких гидрофобных золей в воду вводят следы стабилизирующих электролитов. Таким образом были получают гидрозоли щелочных металлов.

Сведберг усовершенствовал этот метод, сделав его пригодным для получения органозолей. Для этого он применил переменный ток высокой частоты, а сами электроды помещал в металлический порошок, лежащий на дне сосуда в дисперсионной среде. Таким образом получены органозоли железа, никеля, алюминия, хрома и других металлов.

Сущность метода заключается в распылении металла электрода в вольтовой дуге, а также в конденсации паров металла, образующихся при высокой температуре. Поэтому электрический способ соединяет в себе черты диспергационных и конденсационных методов.

Органозоли металлов широко применяются при гидрировании и восстановлении различных органических соединений в качестве катализаторов

горения жидкого топлива в ракетах, как наполнители пластических масс, клеев, антикоррозионных лаков и красок и т. д.

3.1.2 Конденсационные методы

Конденсационные методы – это способы получения коллоидных растворов путем объединения (конденсации) молекул и ионов в агрегаты коллоидных размеров. Система из гомогенной превращается в гетерогенную, т. е. возникает новая фаза (дисперсная фаза). Обязательным условием является пересыщенность исходной системы.

Данные методы классифицируют по природе сил, вызывающих конденсацию, на физическую и химическую конденсацию.

Физическая конденсация. Первоначально вещество находится в виде молекул или ионов. Необходимо создать условия, при которых оно будет конденсироваться, образуя дисперсную фазу, причем конденсация должна прекратиться, когда частицы достигнут коллоидных размеров. Физическая конденсация может осуществляться из паров или путем замены растворителя.

Конденсация из паров. Исходное вещество находится в паре. При понижении температуры пар становится пересыщенным и частично конденсируется, образуя дисперсную фазу. Таким путем получают гидрозоли ртути и некоторых других металлов.

Метод замены растворителя основан на изменении состава и свойств дисперсионной среды. Если, например, спиртовой раствор серы, фосфора или канифоли влить в воду, вследствие понижения растворимости вещества в новом растворителе раствор становится пересыщенным и часть вещества конденсируется, образуя частицы дисперсной фазы.

Химическая конденсация. В этих случаях вещество, образующее дисперсную фазу, получается в результате химической реакции. Чтобы в ходе реакции образовался коллоидный раствор, а не истинный раствор или осадок, необходимо соблюдение, по крайней мере, трех условий:

1) вещество дисперсной фазы должно быть нерастворимо в дисперсионной среде;

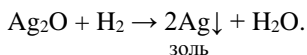
2) скорость образования зародышей кристаллов дисперсной фазы должна быть гораздо больше, чем скорость роста кристаллов; это условие выполняется обычно тогда, когда концентрированный раствор одного компонента вливается в сильно разбавленный раствор другого компонента при интенсивном перемешивании;

3) одно из исходных веществ должна быть взято в избытке, именно оно является стабилизатором.

Методы химической конденсации разнообразны – практически любая химическая реакция, приводящая к образованию новой фазы, может служить способом получения коллоидного раствора.

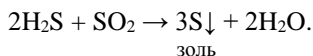
Приведем несколько примеров.

1 Реакция восстановления:

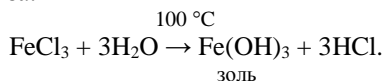


Эту реакцию проводят в присутствии стабилизатора (танин, крахмал, желатин).

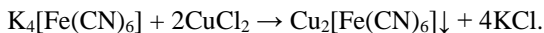
2 Реакция окисления:



3 Реакция гидролиза:



4 Реакция обмена:



3.1.3 Пептизация

Получение лиозолей методом пептизации состоит в следующем: измельченный материал (сажа, графит, глина) или промытый осадок вещества, полученный в результате химической реакции осаждения, промывают небольшим количеством раствора пептизатора, в результате образуется высокодисперсная система. Пептизировать можно далеко не все осадки; плотные, тяжелые осадки не поддаются пептизации, а рыхлые, студенистые осадки, особенно свежеприготовленные, наоборот легко пептизируются.

Формально пептизацию можно отнести к методам диспергирования, но это неправильно. Пептизируемый осадок – это уже диспергированный материал, доведенный до коллоидной степени измельчения, в котором частицы в результате слипания образовали крупные агрегаты. Пептизация – это нарушение связей между слипшимися частицами. Чем слабее эти связи, тем легче происходит пептизация.

3.2 Строение коллоидных мицелл

Любая коллоидная система состоит из дисперсной фазы и дисперсионной среды. В гидрозолях дисперсионной средой является вода, а твердая дисперсная фаза распределяется в виде коллоидных частиц. Структурной единицей коллоидного раствора является **мицелла**.

Основную часть мицеллы составляет ядро. Оно состоит из большого числа атомов, ионов, молекул нерастворимого в воде вещества. Ядро имеет кристаллическое строение. Поверхность ядра обладает запасом свободной энергии и избирательно адсорбирует ионы их окружающей среды. Согласно

экспериментально установленному правилу Н. П. Пескова: *на поверхности твердого вещества предпочтительно адсорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку. Это ионы либо родственные, либо сходные по химической природе и форме.*

В результате адсорбции ионов на ядре образуется положительно или отрицательно заряженный агрегат. Ионы, создающие заряд агрегата, называются *потенциалопределяющими*. Заряженный агрегат электростатически притягивает к себе из раствора ионы с противоположным знаком – противоионы. Они располагаются в двух слоях: 1-й адсорбционный слой противоионов, который вплотную примыкает к агрегату и образует с ним гранулу (частицу), имеющую заряд по знаку совпадающий со знаком потенциалопределяющих ионов; 2-й диффузный слой противоионов, ионы которого располагаются уже в растворе и удалены от гранулы.

Таким образом, мицелла имеет двойной электрический слой (ДЭС), состоящий из потенциалопределяющих ионов и противоионов. Суммарный заряд потенциалопределяющих ионов равен суммарному заряду противоионов, поэтому мицелла электронейтральна.

Рассмотрим мицеллу золя AgI, находящуюся в межмицеллярной жидкости, которая представляет собой слабый раствор AgNO₃. Учитывая строение двойного электрического слоя, образующегося на поверхности дисперсной фазы, и пользуясь правилом Панетта – Фаянса – *кристаллическую решетку ядра достраивает тот ион, который находится в растворе в избытке и содержится в агрегате или родственен ему* – строение этой мицеллы можно представить схемой, изображенной на рисунке 3.1.

Внутри мицеллы находится кристалл, состоящий из молекул AgI. Эту часть мицеллы, согласно терминологии, предложенной Н. П. Песковым, будем называть агрегатом, так как она всегда состоит из агрегата атомов, молекул или ионов, образующих дисперсную фазу. На поверхности кристалла находятся достраивающие его решетку ионы, которые придают ему электрический заряд. Эти ионы являются потенциалопределяющими. Агрегат вместе с адсорбированными на нем потенциалопределяющими ионами составляет ядро мицеллы.

В непосредственной близости от ядра в адсорбционном слое находится часть противоионов NO₃⁻, которые настолько прочно связаны электростатическими и адсорбционными силами, что в электрическом поле они движутся совместно с ядром к аноду. Заметим, что эти противоионы NO₃⁻ вместе с эквивалентным числом потенциалопределяющих ионов Ag⁺ формально можно рассматривать как недиссоциированные молекулы.

Ядро вместе с частью прочно связанных с ним противоионов будем в дальнейшем называть собственно коллоидной частицей. В отличие от ми-

целлы, в целом электронейтральной, частица всегда имеет заряд (в рассматриваемом случае отрицательный).

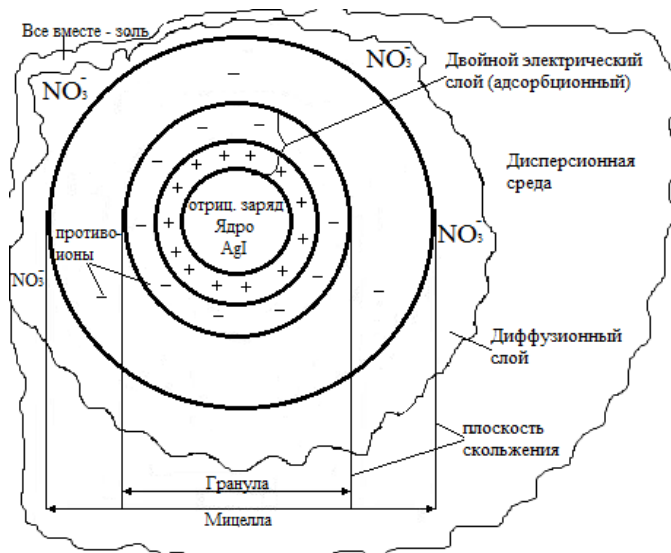
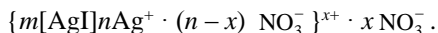


Рисунок 3.1 – Схема строения золя иодида серебра в слабом растворе нитрата серебра

Остальные противоионы, находящиеся ближе к периферической части мицеллы, образуют ее диффузный слой. Благодаря ослаблению с расстоянием кулоновских и адсорбционных сил эти ионы относительно свободны и в электрическом поле движутся уже к катоду. Граница между диффузным слоем и собственно коллоидной частицей, по которой мицелла «разрывается» при электрофорезе, называется плоскостью или границей скольжения.

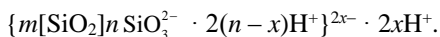
Строение мицеллы можно представить также удобной для написания формулой. Например, для золя AgI, межмицеллярной жидкостью которого является слабый раствор AgNO_3 , можно написать следующую формулу мицеллы:



В этой формуле $m[\text{AgI}]$ соответствует числу молекул AgI, содержащихся в агрегате мицеллы, $n\text{Ag}^+$ – числу потенциалопределяющих ионов, $(n-x) \text{NO}_3^-$ – числу противоионов в непосредственной близости от ядра и $x \text{NO}_3^-$ – числу противоионов, находящихся в диффузном слое. Как правило, $m \gg n$. Таким же способом можно изображать и мицеллу золя с положительно заряженной частицей, например мицеллу золя AgI в слабом растворе KI:

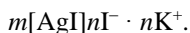


Мы рассмотрели строение мицелл, у которых ионогенная часть образуется в результате адсорбции стабилизирующего электролита, который отличается по своей химической природе от вещества дисперсной фазы. В других случаях ионогенная часть мицеллы может образоваться из вещества самого агрегата. Примером такой коллоидной системы может служить достаточно постаревший гидрозоль двуокиси кремния. Поверхность агрегата, реагируя с окружающей его водой, образует метакремневую кислоту H_2SiO_3 , которая и будет являться стабилизатором. Строение мицеллы такого золя, очевидно, следует изображать формулой



Численный коэффициент 2 перед $(n-x)$ и x в этой формуле поставлен ввиду двухосновности метакремневой кислоты.

При пользовании схемами строения мицелл и их формулами следует помнить, что мицелла лиозоля не является чем-то раз и навсегда сформированным, а может претерпевать самые различные изменения. Так, при введении индифферентного электролита в золь происходит сжатие диффузной части двойного электрического слоя, а следовательно, радиус мицеллы уменьшается. При этом противоионы, находящиеся в диффузном слое, проникают за плоскость скольжения и в результате $(n-x)$ возрастает, а x уменьшается. При достаточном количестве индифферентного электролита ионы диффузного слоя могут полностью перейти в адсорбционный слой и частица окажется лишенной заряда. При этом, например, мицелла золя AgI , для которой стабилизатором является KI , будет иметь вид



Кроме того, при введении индифферентного электролита с противоионом, отличным от противоиона мицеллы, происходит обмен противоионов.

При введении в золь электролита, один из ионов которого способен дотраивать кристаллическую решетку, может изменяться число потен-

циалопределяющих ионов и даже один потенциалопределяющий электролит может замениться другим, т. е. произойдет перезарядка, например, при введении избытка AgNO_3 к золю AgI , стабилизированному KI .

3.3 Методы очистки коллоидных растворов

При получении коллоидных растворов тем или иным методом, особенно с помощью химических реакций, практически невозможно предусмотреть необходимое количественное соотношение реагентов. Поэтому свежеприготовленные коллоидные растворы почти всегда «загрязнены» различными примесями. Последние чаще всего появляются при введении в систему избытка стабилизаторов и электролитов и, как следствие, понижают устойчивость коллоидных растворов, создают помехи в изучении их свойств.

3.3.1 Диализ

Диализ был разработан Грэмом в 1861 г. Коллоидный раствор, подлежащий очистке, наливают в сосуд, который отделен *полупроницаемой мембраной* от другого сосуда с чистой дисперсионной средой. В качестве полупроницаемой (т. е. проницаемой для молекул и ионов, но непроницаемой для частиц дисперсной фазы) мембраны применяют пергамент, целлофан, коллодий, керамические фильтры и другие тонкопористые материалы. В результате диффузии низкомолекулярные примеси переходят во внешний раствор.

В настоящее время существует много усовершенствованных конструкций диализаторов, обеспечивающих более быстрый процесс очистки. Интенсификация диализа достигается:

- увеличением поверхности мембран;
- уменьшением слоя очищаемой жидкости;
- частотой или непрерывной сменой внешней жидкости;
- повышением температуры (ускорение диффузии).

3.3.2 Электродиализ

Электродиализ обусловлен миграцией ионов через мембрану под действием приложенной разности потенциалов порядка 40 В/см. Предложено много конструкций электродиализаторов. Схема относительно простого электродиализатора, применявшегося Паули, приведена на рисунке 3.2.

Электродиализатор состоит из трех стеклянных камер, разделенных полупроницаемыми перегородками. В боковых камерах установлены электроды, на которые от внешнего источника постоянного тока подается разность потенциалов. В боковых камерах находится дистиллированная вода,

которая непрерывно сменяется. Очищаемый золь, находящийся в средней камере, перемешивается мешалкой.

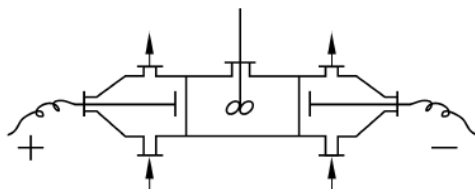


Рисунок 3.2 – Схема электродиализатора

Электролиз применяется в промышленности и в лабораторной практике. Этим методом очищают от солей пищевой желатин, дубильные вещества, силикагель, клей, красители и др. технически важные вещества.

3.3.3 Ультрафильтрация

Ультрафильтрация – фильтрование коллоидного раствора через полупроницаемую мембрану, пропускающую дисперсионную среду с низкомолекулярными примесями и задерживающую коллоидные частицы или макромолекулы. Для ускорения ультрафильтрации ее проводят при перепаде давления по обе стороны мембраны: под вакуумом или под повышением давления. Вакуум создают откачиванием воздуха из расположенного под фильтром сосуда, повышенное давление – нагнетанием воздуха в сосуд, расположенный над фильтром. Для предотвращения разрыва мембраны ее помещают на твердую пористую пластинку (рисунок 3.3).

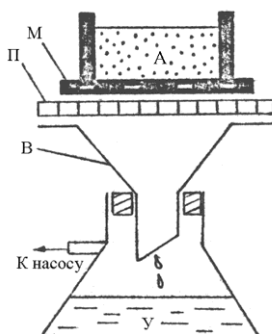


Рисунок 3.3 – Схема установки для ультрафильтрации:
А – коллоидный раствор; В – воронка; М – мембрана; П – пластинка с отверстиями;
У – ультрафильтрат

По сравнению с диализом, ультрафильтрация позволяет скорее и тщательнее отделить от коллоидного раствора электролиты и другие примеси (например, низкомолекулярные органические соединения). Особенно этот эффект значителен при сочетании ультрафильтрации с электродиализом. На конечной стадии ультрафильтрации добиваются концентрирования коллоидного раствора.

Поскольку поры обычной фильтровальной бумаги легко пропускают коллоидные частицы, при ультрафильтрации в качестве мембраны применяют специальные фильтры (целлофан, пергамент, асбест, керамические фильтры и т. п.). Применение мембраны с определенным размером пор позволяет разделить коллоидные частицы на фракции по размерам и ориентировочно их определить.

Таким образом, ультрафильтрация является не только методом очистки коллоидных растворов, но и может быть использована для дисперсионного анализа и препаративного деления дисперсных систем.

3.3.4 Обратный осмос

При фильтрации растворов под давлением через мембраны с еще более тонкими порами, например, ацетатцеллюлозные ($r \approx 10^{-7}$ см), происходит задержка не только дисперсных частиц, но и молекул и ионов в растворах электролитов. Этот процесс, называемый гиперфильтрацией или обратным осмосом, широко применяется в настоящее время для очистки природных и технических вод.

Принцип обратного осмоса представлен на рисунке 3.4.

В цилиндре 1 под поршнем 2 находится очищаемый раствор, который с помощью полупроницаемой мембраны 3 отделен от чистой воды 4. При отсутствии внешнего давления происходил бы обычный осмос – чистая вода проникала бы через мембрану в неочищенный раствор.

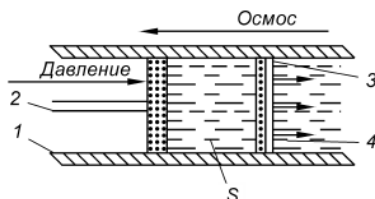


Рисунок 3.4 – Обратный осмос

Если внешнее давление на поршень больше осмотического, происходит *обратный осмос* – переход воды из очищаемого раствора в чистую воду. Растворенные примеси концентрируются в пространстве S.

4 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

При падении света на дисперсную систему могут наблюдаться следующие явления:

- прохождение света через систему;
- преломление света частицами дисперсной фазы (если эти частицы прозрачны);
- отражение света частицами дисперсной фазы (если частицы непрозрачны);
- рассеяние света;
- абсорбция (поглощение) света дисперсной фазой с превращением световой энергии в тепловую.

Преобладающий характер наблюдаемых явлений зависит от размеров частиц дисперсной фазы, от их соотношения с длиной волны падающего света.

Белый свет (дневной, солнечный свет) полихроматичен, длина волны меняется от $4 \cdot 10^{-5}$ см (фиолетовый свет) до $7 \cdot 10^{-5}$ см (красный свет).

Прохождение света наблюдается для прозрачных систем, в которых частицы гораздо меньше длины волны падающего света. Это имеет место в случае истинных растворов (молекулярно-ионная дисперсия) и большинства индивидуальных жидких веществ.

Преломление и отражение света наблюдаются в системах, в которых частицы дисперсной фазы значительно больше длины волны падающего света. Это неравенство выполняется для микрогетерогенных и грубодисперсных систем. Визуально это явление выражается в мутности этих систем.

Рассеяние света наблюдается в системах, в которых частицы дисперсной фазы меньше, но соизмеримы с длиной волны падающего света.

Наиболее типичное оптическое явление в коллоидных растворах – это *светорассеяние (опалесценция)* – от латинского слова *opalus* – опал, минерал молочно-голубоватого или желтовато-белого цвета).

4.1 Рассеяние света

Опалесценцию, обусловленную светорассеянием, наблюдал Фарадей (1857), а затем Тиндаль (1869), обнаруживший образование светящегося конуса при пропускании пучка света через коллоидный раствор («конус Тиндаля»). Если таким же образом освещать истинный раствор или индивидуальную жидкость, то никакого свечения не наблюдается, так как эти системы являются оптически пустыми. В случае микрогетерогенных и грубодисперсных систем вместо равномерного свечения наблюдаются отдельные блестящие, обусловленные отражением света от крупных частиц.

Теорию светорассеяния создал Рэлей. При прохождении световой волны переменное во времени электромагнитное поле вызывает поляризацию частиц. Возникающие диполи с переменными электромагнитными моментами являются источниками излучения света. В однородной среде свет, излучаемый всеми диполями, вследствие интерференции распространяется только в первоначальном направлении. Если же в среде имеются неоднородности с другими показателями преломления, например, коллоидные частицы, то диполи излучают нескомпенсированное излучение во всех направлениях – рассеянный свет.

Интенсивность рассеянного света в различных направлениях различна. Однако длина волны рассеянного света такая же, как и падающего.

Рэлей вывел уравнение, связывающее интенсивность рассеянного света I с интенсивностью падающего света I_0 , справедливое при условии, что:

- частицы имеют сферическую форму;
- частицы не проводят электрический ток (т. е. являются неметаллическими);
- частицы не поглощают свет, т. е. являются бесцветными;
- коллоидный раствор является разбавленным в такой степени, что расстояние между частицами больше длины волны падающего света.

Уравнение Рэля (4.1):

$$I = I_0 \cdot \frac{24\pi^3 V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (4.1)$$

где V – объем одной частицы;

λ – длина волны;

n_1 – показатель преломления частицы;

n_0 – показатель преломления среды.

Рассмотрим зависимость I от различных параметров системы.

1 Интенсивность рассеянного света тем больше, чем больше различаются показатели преломления частицы и среды ($n_1 - n_0$). Таким образом, если показатели преломления n_1 и n_0 одинаковы, то светорассеяние будет отсутствовать и в неоднородной среде.

2 Интенсивность рассеянного света тем больше, чем больше частичная концентрация v . Массовая концентрация c , г/дм³, которой обычно пользуются при приготовлении растворов, связана с частичной концентрацией выражением:

$$c = v \cdot V \cdot \rho,$$

где ρ – плотность частицы.

v – частичная концентрация;

Если подставить в уравнение Рэля вместо частичной концентрации v массовую c , получим:

$$I = I_0 \cdot K \cdot \frac{c \cdot V}{\rho \cdot \lambda^4}, \quad (4.2)$$

где $K = 24\pi^3 \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2$.

Таким образом, интенсивность рассеянного света пропорциональна объему частицы и, следовательно, кубу ее линейного размера.

Следует отметить, что эта зависимость сохраняется только в области малых размеров частиц, когда

$$\frac{2\pi r}{\lambda} < 0,3,$$

где r – радиус частиц.

Для видимой части спектра это условие соответствует значениям $2 \cdot 10^{-6} < r < 4 \cdot 10^{-6}$ см. С увеличением r рост I замедляется, а при $r \geq \lambda$ рассеяние заменяется отражением.

Интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна s .

На этом основано применение измерений светорассеяния для определения концентрации золя с частицами постоянного размера.

3 Интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна длине волны в четвертой степени. Это означает, что при прохождении через коллоидный раствор пучка белого света преимущественно рассеиваются короткие волны – синей и фиолетовой частей спектра. Поэтому бесцветный золь в рассеянном свете имеет голубоватую окраску, а в проходящем свете – красноватую.

Голубой цвет неба также обусловлен рассеянием света мельчайшими капельками воды в атмосфере. Оранжевый или красный цвет неба при восходе или заходе Солнца объясняется тем, что утром или вечером наблюдается, главным образом, свет, прошедший через атмосферу.

Зависимость I от λ имеет и практическое значение, например, в сигнализации. Красный цвет выбран сигналом опасности именно потому, что он лучше, чем любой другой виден в туманную погоду на больших расстояниях, вследствие малого рассеяния. Лампы синего света применяют для светомаскировки, когда хотят, чтобы они остались незамеченными из самолетов, так как синие лучи при прохождении через толстый слой воздуха, особенно если в нем содержатся частицы пыли или тумана, полностью рассеиваются.

Малое рассеяние инфракрасных и коротких радиоволн используется для локации, так как эти волны обладают большой проникаемостью и в то же время незначительным рассеянием. Зеленые растения поглощают именно красные лучи солнечного света, потому что они менее всего рассеиваются атмосферой Земли.

4.2 Поглощение света и окраска золей

Уравнение Рэлея выведено для неокрашенных золей, т. е. не поглощающих свет. Однако многие коллоидные растворы имеют определенную окраску, т. е. поглощают свет в соответствующей области спектра – золь всегда окрашен в цвет, дополнительный к поглощенному. Так, поглощая синюю часть спектра (435–480 нм), золь оказывается желтым; при поглощении синевато-зеленой части (490–500 нм) он принимает красную окраску.

Если лучи всего видимого спектра проходят через прозрачное тело или отражаются от непрозрачного, то прозрачное тело кажется бесцветным, а непрозрачное – белым. Если тело поглощает излучение всего видимого спектра, оно кажется черным.

Оптические свойства коллоидных растворов, способных к поглощению света, можно характеризовать по изменению интенсивности света при прохождении через систему. Для этого используют закон Бугера – Ламберта – Бера:

$$I_{\text{пр}} = I_0 \cdot e^{-klc}, \quad (4.3)$$

где I_0 – интенсивность подающего света;

$I_{\text{пр}}$ – интенсивность прошедшего через золь света;

l – толщина слоя золя;

c – концентрация золя.

Если прологарифмировать выражение (4.3), получим:

$$\ln \frac{I_0}{I} = -klc. \quad (4.4)$$

Величину $\ln \frac{I_0}{I}$ называют *оптической плотностью* раствора или *экстинкцией*. При работе с монохроматическим светом всегда указывают, при какой длине волны была определена оптическая плотность, обозначая ее D_λ .

Золи металлов очень сильно поглощают свет, что обусловлено генерацией в частицах дисперсной фазы электрического тока, большая часть энергии которого превращается в теплоту.

При изменении размеров частиц изменяется длина волны поглощаемого света. Так, высокодисперсные золи золота ($r = 20$ нм), поглощающие преимущественно зеленую часть спектра, имеют интенсивно красную окраску; при увеличении размеров частиц до 50 нм окраска золей становится синей.

С увеличением дисперсности золей металлов изменяется также интенсивность их окраски, она максимальна при средних размерах частиц и ослабевает как при увеличении, так и при уменьшении дисперсности. Так,

наибольшая интенсивность окраски гидрозоль золота имеет место при размерах частиц от 20 до 37 нм.

Золи металлов обладают исключительно высокой интенсивностью окраски, например, интенсивность окраски красного золь золота во много раз больше, чем у красителя фуксина (при одинаковых концентрациях).

4.3 Оптические методы исследования коллоидных растворов

В настоящее время оптические методы являются наиболее распространенными методами определения размера, формы и структуры коллоидных частиц. Это объясняется не только быстротой и удобством этих методов, но и точностью получаемых результатов.

Наиболее часто для исследования коллоидных растворов применяются:

- ультрамикроскопия;
- электронная микроскопия;
- нефелометрия;
- турбидиметрия.

Ультрамикроскопия. Разрешающая способность микроскопа, т. е. наименьшее расстояние, при котором две точки еще можно видеть раздельно, составляет около половины длины световой волны. Таким образом, при использовании обычного света (длина волны 400–700 нм) даже в наилучший микроскоп видимы частицы, размеры которых не менее $2 \cdot 10^{-5}$ см, т. е. коллоидные частицы лежат за пределами видимости в обычном микроскопе.

В 1903 г. Зидентопф и Зигмонди сконструировали прибор иного типа – ультрамикроскоп, основанный на наблюдении светорассеяния в обычном оптическом микроскопе. При этом сплошная опалесценция, видимая невооруженным глазом, разрешается в отблески отдельных частиц. Каждый отблеск – это свечение светового пучка волн, рассеянных одной частицей под разными углами. Оно значительно больше, чем проекция самой частицы, и доступно для микроскопической регистрации.

С помощью ультрамикроскопа Зигмонди могут быть обнаружены частицы размером до $2 \cdot 10^{-8}$ см.

Наблюдая коллоидную систему в ультрамикроскоп, можно не только определить средний размер частиц, но и получить некоторое представление об их форме.

В настоящее время созданы довольно сложные по конструкции приборы, автоматически выполняющие практически все операции. Б. В. Дерягин и Г. Я. Власенко сконструировали поточный ультрамикроскоп. Золь протекает через специальную кювету, проходя определенную зону, каждая частица золь дает вспышку, которая регистрируется счетчиком. По различной яркости вспышек частицы можно разделить на фракции и построить кривые распределения.

Электронная микроскопия. В последние годы для наблюдения размеров и формы коллоидных частиц чаще всего пользуются электронным микроскопом, в котором вместо световых лучей применяются пучки электронов с длиной волны всего 0,02–0,05 А. Это резко увеличивает разрешающую способность микроскопа и дает возможность непосредственно видеть или фотографировать коллоидные частицы. Разрешающее расстояние с помощью электронного микроскопа может быть доведено до 5–10 А.

Применение электронного микроскопа затруднено необходимостью тщательного высушивания образцов, так как внутри электронного микроскопа поддерживается высокий вакуум, необходимый для прохождения электронного пучка; кроме того, вследствие сильного поглощения электронов изучаемые образцы должны быть весьма тонкими (1–10 мк). При выпаривании капли раствора свойства системы могут существенно измениться, в результате чего наблюдаемые параметры могут сильно отличаться от параметров частиц в коллоидном растворе.

Нефелометрия основана на способности коллоидных систем рассеивать свет. Определяя светорассеяние данной системы, можно вычислять размер частиц или концентрацию дисперсной фазы, изучать различные процессы, происходящие в растворе. В основе нефелометрии лежит уравнение Рэлея (4.1), которое можно представить в виде

$$I = I_0 k c V. \quad (4.5)$$

Зная концентрацию золя и измерив абсолютные значения интенсивностей падающего и рассеянного света, можно вычислить средний объем частицы. Но абсолютные значения I и I_0 определить сложно. Поэтому большое распространение получили относительные методы нефелометрии.

Опалесценцию исследуемого раствора I с помощью нефелометра сравнивают с опалесценцией стандартного раствора $I_{ст}$ той же концентрации, объем частиц в котором известен. Тогда

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{I_{ст}}{I}; V_1 = V_2 \cdot \frac{I_{ст}}{I}, \quad (4.6)$$

где V_1 – объем частиц в исследуемом растворе;

V_2 – объем частиц в стандартном растворе.

Нефелометр можно использовать для определения концентрации дисперсной фазы в системе. Если стандартный и исследуемый растворы содержат частицы одной и той же природы и одного и того же размера, то:

$$c_1 = c_2 \cdot \frac{I_{\text{ст}}}{I}, \quad (4.7)$$

где c_1 – концентрация исследуемого золя,
 c_2 – концентрация стандартного раствора.

Определение объема частиц или концентрации коллоидного раствора должно производиться при определенной длине волны.

Турбидиметрия – метод исследования, основанный на измерении ослабления проходящего через коллоидную систему света в результате светорассеяния. Измерения производят с помощью обычных колориметров или спектрофотометров, позволяющих определять мутность.

Если интенсивность пучка света уменьшается от I_0 для падающего света до I прошедшего света, то мутность определяется уравнением:

$$\tau = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I}, \quad (4.8)$$

где l – расстояние, пройденное светом в оптически неоднородной среде.

Между мутностью τ коллоидного раствора и интенсивностью рэлеевского рассеяния света под углом 90° R_{90} существует соотношение:

$$\tau = 16\pi \frac{R_{90}}{3}. \quad (4.9)$$

Из уравнений (4.8) и (4.9) следует, что чем больше рассеяние, тем выше мутность и тем меньше интенсивность прошедшего через раствор света.

5 ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

5.1 Электрокинетические явления в гидрофобных золях

В 1808 г. профессор Московского университета Ф. Ф. Рейсс, изучая процесс электролиза воды, попытался разделить продукты электролиза. С этой целью он заполнил среднюю часть U-образной трубки электролизера толченым кварцем (т. е. создал капиллярно-пористую перегородку) и подал на электроды постоянное внешнее напряжение (рисунок 5.1). Он обнаружил, что вода перемещается в сторону отрицательного электрода. При разности потенциалов на электродах, равной 100 В, разность уровней воды в коленах трубки составляла примерно 20 см. Это явление получило название *электроосмоса*. Поскольку в отсутствие капиллярно-пористой перегородки

движения воды не наблюдалось, последовал вывод, что вода при контакте с кварцем приобретает положительный заряд.

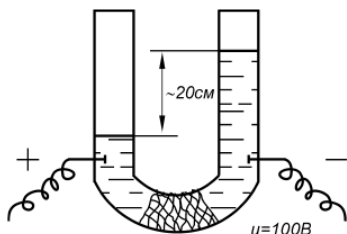


Рисунок 5.1 – Схема электроосмоса

Электроосмос – это явление переноса дисперсионной среды через неподвижную капиллярно-пористую перегородку под действием внешнего электрического поля. Следовательно, электроосмос является процессом несамопроизвольным, на его осуществление затрачивается электрическая работа.

Далее Рейсс поставил следующий опыт. Он погрузил во влажную глину две стеклянные трубки, заполнил их водой, в трубки ввел электроды и поддал на них постоянное напряжение. Он обнаружил, что вода перемещается к отрицательному электроду (как в предыдущем опыте), и одновременно частицы глины перемещаются к положительному электроду (вода в трубке с положительным электродом мутнела, в то время как в другой трубке осталась прозрачной). Это явление получило название электрофореза.

Электрофорез – это явление переноса частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля.

Роль капиллярно-пористой перегородки играла влажная глина.

Таким образом, при наличии неподвижной капиллярно-пористой перегородки под действием постоянного электрического поля передвигается дисперсионная среда (электроосмос) и дисперсная фаза (электрофорез).

Было естественным предположить возможность осуществления противоположных процессов, т. е. получить разность потенциалов на капиллярно-пористой перегородке при движении через нее дисперсионной среды или частиц дисперсной фазы.

В 1859 г. Квинке обнаружил явление, противоположное электроосмосу, названное потенциалом течения.

Потенциал течения – это явление возникновения разности потенциалов на электродах, расположенных по обим сторонам неподвижной капиллярно-пористой перегородки при продавливании через нее жидкости.

Квинке наблюдал возникновение разности потенциалов при течении воды и водных растворов через разнообразные пористые материалы (глина, дерево, песок, графит и др.).

В 1878 г. Дорн открыл явление, обратное электрофорезу, названное потенциалом седиментации (осаждения).

Потенциал седиментации – это явление возникновения потенциалов на электродах, расположенных на разной высоте в сосуде, в котором происходит осаждение частиц дисперсной фазы.

Таким образом, разность потенциалов возникает в результате движения частиц. Схематически возникновение потенциала течения и потенциала седиментации показано на рисунках 5.2 и 5.3.

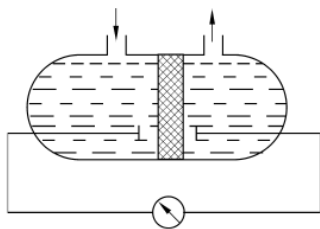


Рисунок 5.2 – Схема возникновения потенциала течения

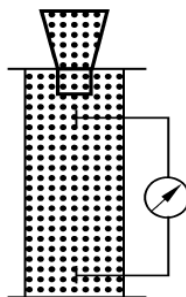


Рисунок 5.3 – Схема возникновения потенциала седиментации

Рассмотренные явления: электроосмос, электрофорез, потенциал течения и потенциал седиментации объединяют под общим названием *электрокинетические явления*, поскольку они связаны с электрическим полем и полем скоростей (кинетическим полем).

Эти явления находят широкое применение: *электроосмос* – для ускорения сушки торфа, древесины и пр., дубления кожи, очистки дисперсионной среды зольей, а также воды, пропитки материалов различными композициями, в электрохимических приборах и т. д.; *электрофорез* – для получения чистого каолина из глинистой суспензии, нанесения покрытий на поверхности сложных конфигураций, например, грунтовок кузовов автомобилей, для обезвоживания и т. д.

С явлениями *потенциала течения* и *потенциала седиментации* приходится считаться в производствах, в которых осуществляется транспортировка жидкостей (перекачка технологических растворов, жидкого топлива), осаждение суспензий и эмульсий при разделении фаз и т. д. На концах трубопроводов и аппаратов могут возникать высокие разности потенциалов, которые являются причиной искровых разрядов, вызывающих пожары и взрывы.

5.2 Пути образования ДЭС

Возможны два принципиально разных пути образования ДЭС: *избирательная адсорбция* поверхностью твердой частицы ионов из дисперсионной среды и *ионизация поверхностных молекул* твердой частицы.

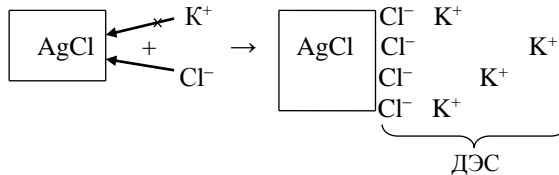
Рассмотрим их подробнее.

1 *Избирательная адсорбция*. Здесь возможны два случая:

а) избирательная адсорбция ионов, способных достраивать кристаллическую решетку частицы дисперсионной фазы.

В соответствии с правилом Панета – Фаянса, *на поверхности твердой частицы избирательно адсорбируются только те ионы, которые способны достроить ее кристаллическую решетку или изоморфны с ней*.

Предположим, что твердые частицы хлорида серебра диспергированы в водном растворе хлорида калия.

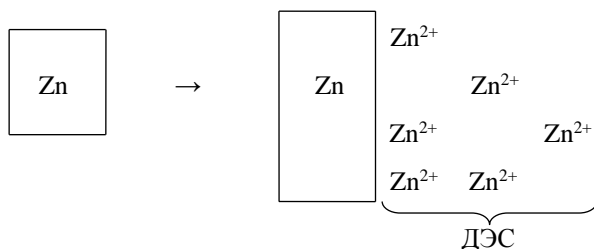


В данном случае на поверхности будут сорбироваться ионы Cl^- , так как они входят в состав кристаллической решетки и будут придавать частице отрицательный заряд, одновременно прилегающая к частице жидкая среда приобретает положительный заряд, т. е. возникает ДЭС. Ионы, которые придают заряд твердой частице, называются *потенциалопределяющими*, противоположно заряженные – *противоионами*.

б) избирательная адсорбция без достройки кристаллической решетки. Этот случай имеет место, когда в растворе имеются ионы, обладающие большой адсорбционной способностью – H^+ или OH^- . Примером может служить возникновение ДЭС на границе: частицы твердого парафина – водный раствор щелочи. ДЭС образуется в результате избирательной адсорбции ионов OH^- .

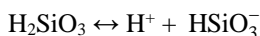
2 *Ионизация поверхностных молекул твердой частицы*. Здесь также возможны два случая:

а) в случае гидрозолей металлов в раствор переходят катионы металлов, твердая поверхность заряжается отрицательно, а дисперсионная среда положительно (подобно тому, как это происходит при возникновении электродного потенциала). Например:



б) в случае некоторых оксидов, кислот, белков и т. д. с твердой поверхности в дисперсионную среду переходят ионы одного заряда, ионы с противоположным зарядом остаются на твердой частице и являются потенциалопределяющими.

Пример: гидрозоль диоксида кремния SiO_2 . Поверхностные молекулы реагируют с водой, образуя кремниевую кислоту, которая диссоциирует, отдавая в дисперсионную среду ионы H^+ :



Твердая частица при этом заряжается отрицательно, а среда – положительно. Поэтому при соприкосновении воды с толченым кварцем среда заряжается положительно и перемещается к отрицательному электроду.

Аналогичная картина наблюдается при помещении стекла в водный раствор, так как основу стекла составляют силикаты.

5.3 Строение двойного электрического слоя

Существуют несколько теорий строения ДЭС, отметим наиболее значимые:

- теория Гельмгольца – Перрена (1879);
- теория Гуи – Чэпмена (1910–1913);
- теория Штерна (1924).

Отличие между этими теориями сводится в основном к различному толкованию структуры слоя противоионов. Не останавливаясь на рассмотрении этих теорий, перечислим современные представления.

1 ДЭС образован потенциалопределяющими ионами, находящимися на поверхности твердой частицы, и эквивалентным количеством противоионов, находящихся в дисперсионной среде вблизи поверхности твердой частицы.

2 Потенциалопределяющие ионы прочно связаны с твердой частицей *хемосорбционными* силами и равномерно распределены по ее поверхности.

3 Дисперсионная среда рассматривается как непрерывная (бесструктурная) среда, характеризуемая диэлектрической проницаемостью ϵ и вязкостью η .

4 ДЭС рассматривается как плоскопараллельный. Это допущение приемлемо, так как толщина ДЭС намного меньше, чем радиус кривизны поверхности твердой частицы.

5 Противоионы имеют конечные размеры и, следовательно, не могут подходить к твердой поверхности ближе, чем на расстояние одного ионного радиуса.

6 Слой противоионов, компенсирующих заряд твердой поверхности, имеет сложное строение и состоит из двух частей: плотного слоя (адсорбционного слоя или слоя Гельмгольца) и диффузного слоя (слоя Гуи).

7 Адсорбционный слой противоионов примыкает к заряженной поверхности твердой частицы и имеет толщину порядка диаметра гидратированного противоиона d . Те противоионы, которые находятся в этом пространстве, называются *адсорбционными противоионами*. Они связаны с заряженной твердой частицей двумя видами сил – адсорбционными и электростатическими. Эта связь является настолько прочной, что противоионы адсорбционного слоя перемещаются вместе с твердой частицей, не отрываются от нее, образуя с ней *единое кинетическое целое*. Противоионы адсорбционного слоя равномерно распределены в нем, поэтому падение потенциала происходит линейно и равно φ_d .

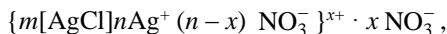
8 Диффузный слой имеет толщину δ , его образуют те противоионы, которые находятся от заряженной поверхности на расстоянии, большем d , но в пределах расстояния δ . Эти противоионы притягиваются к частице только электростатическими силами, а следовательно, менее прочно, чем противоионы адсорбционного слоя. При движении твердой частицы они от нее отрываются. На противоионы диффузного слоя большое влияние оказывает тепловое движение, которое стремится распределить их равномерно по всему объему системы. Его действие тем сильнее, чем дальше от заряженной поверхности находятся противоионы. Это приводит к установлению *динамического равновесия* в диффузном слое. Так как противоионы в диффузном слое распределены неравномерно, то и падение потенциала в нем (φ_δ) происходит также неравномерно – по криволинейной зависимости.

9 Полное падение потенциала в ДЭС называется термодинамическим потенциалом φ_0 :

$$\varphi_0 = \varphi_d + \varphi_\delta.$$

Таким образом, в ДЭС происходит полная компенсация суммарного заряда твердой поверхности суммарным зарядом противоионов и на границе ДЭС с дисперсионной средой потенциал равен нулю.

Электрически нейтральную коллоидную частицу называют *мицеллой*. Строение мицеллы лиофобного золя AgCl можно представить в виде формулы:



где m – число молекул, образующих дисперсную частицу;

n – число потенциалопределяющих ионов;

$(n-x)$ – число противоионов адсорбционного слоя;

x – число противоионов диффузного слоя.

При движении частицы двойной электрический слой разрывается. Место разрыва при перемещении твердой и жидкой фаз относительно друг друга называется *плоскостью скольжения* или *границей скольжения*.

Потенциал на плоскости скольжения называется *электрокинетическим потенциалом* или *дзета-потенциалом* φ_ξ .

Дзета-потенциал является важнейшей характеристикой ДЭС: он определяет скорость относительного перемещения дисперсной фазы и дисперсионной среды, интенсивность электрокинетических явлений, устойчивость золь и т. д.

Величина дзета-потенциала определяется:

- величиной термодинамического потенциала φ_0 и характером падения потенциала в ДЭС;
- характером движения жидкости вблизи твердой поверхности (он определяет местонахождение плоскости скольжения), который зависит, главным образом, от вязкости среды.

5.4 Факторы, от которых зависит дзета-потенциал

Дзета-потенциал тем больше, чем больше термодинамический потенциал φ_0 .

Дзета-потенциал тем больше, чем больше δ , т. е. чем больше противоионов находится в диффузном слое (при одном и том же φ_0).

На величину дзета-потенциала влияют:

- добавка индифферентного электролита;
- добавка неиндифферентного электролита;
- pH среды и другие факторы.

5.4.1 Влияние электролитов

Индифферентным электролитом называется электролит, ионы которого не способны достроить кристаллическую решетку частицы дисперсной фазы.

При введении в лиофобный золь индифферентного электролита возможны два случая.

1 В лиофобный золь вводится электролит, один ион которого одинаков с противоионом ДЭС. В этом случае термодинамический потенциал ϕ_0 практически не изменится, следовательно, не изменится общее число противоионов, необходимых для компенсации потенциалопределяющих ионов, но изменится их распределение в ДЭС. Так как концентрация противоионов в коллоидном растворе увеличится, естественно, увеличится их концентрация в адсорбционном слое, значит, в диффузном слое их останется меньше. *Диффузный слой сжимается* – это приводит к уменьшению дзета-потенциала по абсолютной величине. Может быть достигнуто такое состояние, когда все необходимое число противоионов находится в адсорбционном слое, диффузного слоя нет, дзета-потенциал равен нулю, золь находится в *изоэлектрическом состоянии*.

2 В лиофобный золь вводится индифферентный электролит, который не имеет ионов, входящих в ДЭС. В этом случае ион, заряд которого одинаков по знаку с зарядом противоиона, будет конкурировать за нахождение в ДЭС.

Влияние иона-конкурента на строение ДЭС зависит от его способности сжимать ДЭС: она возрастает от Li^+ к Cs^+ , от F^- к Br^- и объясняется возрастанием *адсорбционной способности иона* с увеличением кристаллического радиуса иона. Адсорбционная способность иона увеличивается также с увеличением его заряда. Если адсорбционные способности противоиона и иона-конкурента близки, то будет происходить *сжатие* ДЭС и уменьшение дзета-потенциала вплоть до нуля.

Если же адсорбционная способность иона-конкурента значительно больше, чем данного противоиона (например, больше заряд), то может произойти перезарядка коллоидной частицы, т. е. дзета-потенциал изменит свой знак, сохраняя постоянным термодинамический потенциал.

Неиндифферентным электролитом называется электролит, один из ионов которого способен достраивать кристаллическую решетку твердой фазы, т. е. специфически адсорбироваться на поверхности твердой частицы, придавая ей свой заряд.

При введении в золь неиндифферентного электролита также возможны два случая.

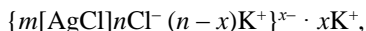
1 В систему вводится тот же электролит, который образовал ДЭС.

В этом случае в золе одновременно возрастает концентрация как потенциалопределяющих ионов, так и противоионов. Естественно, это приводит к появлению двух противоположных тенденций: с одной стороны, увеличение концентрации потенциалопределяющих ионов увеличивает ϕ_0 , а следовательно, и электрокинетический потенциал; с другой стороны, увеличение концентрации противоионов приводит к сжатию диффузного слоя и уменьшению дзета-потенциала.

При малых концентрациях неиндифферентного электролита преобладает первый фактор и дзета-потенциал по абсолютной величине возрастает, при больших концентрациях дзета-потенциал уменьшается.

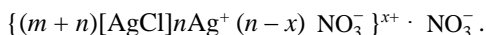
2 В систему вводится неиндифферентный электролит, имеющий потенциалопределяющие ионы противоположного знака.

Например, в золь хлорида серебра, стабилизированного хлоридом калия



добавили нитрат серебра, содержащий ионы Ag^+ , способные достроить кристаллическую решетку AgCl . По мере поступления ионов Ag^+ в золь они попадают в адсорбционный слой и образуют с потенциалопределяющими ионами Cl^- малорастворимое соединение AgCl , что приводит к уменьшению по абсолютной величине как φ_0 , так и ξ . Этот процесс идет до тех пор, пока все потенциалопределяющие ионы Cl^- не свяжутся ионами Ag^+ – в этот момент φ_0 и ξ станут равными нулю. Дальнейшее добавление AgNO_3 приведет к тому, что ионы Ag^+ будут специфически адсорбироваться на нейтральной поверхности твердой частицы, заряжая ее положительно.

Таким образом, произойдет *перезарядка поверхности* – термодинамический потенциал φ_0 станет положительным, формула мицеллы будет иметь вид



5.4.2 Влияние pH

Введение в золь ионов H^+ и OH^- может сильно сказываться на величине дзета-потенциала, так как эти ионы обладают высокой сорбционной способностью: ионы H^+ – из-за малых размеров и, следовательно, большой плотности заряда, ионы OH^- – из-за большой поляризуемости.

5.4.3 Влияние концентрации золя

Здесь наблюдаются две противоположные тенденции:

- с разбавлением золя уменьшается концентрация противоионов, что приводит к расширению ДЭС и, следовательно, к увеличению по абсолютной величине дзета-потенциала;
- с разбавлением золя усиливается десорбция потенциалопределяющих ионов, что приводит к уменьшению по абсолютной величине φ_0 и, следовательно, дзета-потенциала.

5.4.4 Влияние температуры

Влияние температуры на величину дзета-потенциала аналогично влиянию концентрации золя. С ростом температуры, с одной стороны, усиливается диффузия противоионов, ДЭС расширяется, дзета-потенциал по абсолютной величине возрастает, с другой – усиливается десорбция потенциалопределяющих ионов, тем самым уменьшая абсолютную величину φ_0 и дзета-потенциала.

5.4.5 Влияние природы дисперсионной среды

Дисперсионная среда обычно характеризуется двумя величинами: диэлектрической проницаемостью (ϵ) и вязкостью (η).

Дзета-потенциал золя тем больше, чем больше диэлектрическая проницаемость среды. Чем больше вязкость, тем толще слой дисперсионной среды, который «прилипает» к частице при разрыве мицеллы, и, следовательно, тем меньше численное значение дзета-потенциала.

6 МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Молекулярно-кинетические свойства обусловлены непрерывным хаотическим движением молекул и атомов. *Молекулярно-кинетическая теория* изучает законы самопроизвольного движения молекул в жидкостях и газах. Эта теория, разработанная в начале XX в. А. Эйнштейном, имела большое значение, поскольку явилась прямым доказательством существования молекул.

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов проявляются в броуновском движении, диффузии и осмосе.

Броуновское движение открыл в 1827 г. английский ботаник Р. Броун. Рассматривая под микроскопом водную суспензию цветочной пыльцы, он обнаружил, что частицы непрерывно двигаются в поле зрения. Некоторые исследователи объясняли обнаруженное Броуном движение жизнедеятельностью пыльцы, однако позднее оказалось, что броуновское движение свойственно всем суспензиям, в том числе и суспензиям неорганических веществ.

Броуновское движение – это непрерывное беспорядочное движение частиц микроскопических и коллоидных размеров, не затухающее во времени. Это движение тем интенсивнее, чем выше температура и чем меньше масса частицы и вязкость дисперсионной среды.

Объяснение этого явления долгое время связывали с внешними причинами – нарушением механического равновесия, температурных условий и т. д. Гуи (1888) и Экснер (1900) предположили, что броуновское движение

имеет молекулярно-кинетическую природу, т. е. является следствием теплового движения. Эта точка зрения была подтверждена теоретически Эйнштейном и Смолуховским, а затем экспериментально Перреном, Сведбергом и другими исследователями.

Установлено, что броуновское движение обусловлено столкновениями молекул среды, находящимися в непрерывном тепловом движении, с взвешенными в ней частицами микроскопических или коллоидных размеров. В результате этих столкновений частица получает огромное число ударов со всех сторон. Результат этих ударов в значительной степени зависит от размеров частицы.

Если частица имеет сравнительно большие размеры, то число одновременных ударов так велико, что в соответствии с законами статистики результирующий импульс оказывается равным нулю, и частица не будет двигаться под действием молекул среды. Кроме того, частицы с большой массой обладают значительной инерционностью и мало чувствительны к ударам молекул.

Если частица сравнительно мала, то число получаемых ею одновременных ударов со стороны молекул среды значительно меньше, поэтому вероятность неравномерного распределения импульсов, получаемых с разных сторон, увеличивается. Это обусловлено как разным количеством ударов, так и различной энергией молекул среды, сталкивающихся с частицей. В результате частицы приобретают поступательное, вращательное и колебательное движение.

В основе статистической теории, разработанной Эйнштейном и Смолуховским в 1905–1906 гг., лежит следующий постулат.

Броуновское движение совершенно хаотично, т. е. в нем наблюдается полная равноправность всех направлений.

В коллоидной химии теория броуновского движения оказалась фактически первой количественной теорией.

Диффузией называется самопроизвольный процесс выравнивания концентрации молекул, ионов или коллоидных частиц под влиянием их теплового движения.

Процесс диффузии является необратимым, он протекает до полного выравнивания концентраций, так как хаотическое распределение частиц отвечает максимальной энтропии системы.

Для количественного описания диффузии используется первый закон Фика:

$$dm = -D \cdot \frac{dc}{dx} \cdot S \cdot d\tau, \quad (6.1)$$

где D – коэффициент диффузии;

m – количество продиффундировавшего вещества;

dc/dx – градиент концентрации;

S – площадь, через которую происходит диффузия;

τ – продолжительность диффузии.

Знак минус в правой части уравнения (6.1) стоит потому, что производная dc/dx отрицательна, так как с увеличением x концентрация уменьшается.

Осмотическое давление достаточно разбавленных коллоидных растворов может быть найдено по уравнению

$$\pi = \frac{m_{\text{общ}}/m}{VN_A} RT = \frac{\nu RT}{N_A} = \nu kT, \quad (6.2)$$

где $m_{\text{общ}}$ – масса растворенного вещества;

m – масса одной частицы;

V – объем системы;

N_A – число Авогадро;

T – абсолютная температура;

ν – частичная концентрация;

k – постоянная Больцмана.

Это уравнение аналогично известному уравнению Вант-Гоффа для осмотического давления истинных растворов:

$$\pi = \frac{c}{M} RT, \quad (6.3)$$

где c – массовая концентрация;

M – масса одного моля растворенного вещества.

Молекулярно-кинетические уравнения, справедливые для истинных растворов, применимы и к коллоидным растворам с той лишь разницей, что масса 1 моль вещества заменяется массой одной частицы. При одной и той же массовой концентрации число частиц (частичная концентрация) в коллоидном растворе значительно меньше, чем в истинном. Поэтому осмотическое давление лиофобных зелей значительно меньше по сравнению с истинными растворами. Весьма малое осмотическое давление лиозелей было причиной ошибки Томаса Грэма, не располагавшего чувствительными осмометрами и считавшего, что у коллоидных растворов осмотическое давление отсутствует.

7 УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ. КОАГУЛЯЦИЯ

Дисперсная система является принципиально *термодинамически неустойчивой*, т. е. рано или поздно должна самопроизвольно разрушиться.

Поэтому речь может идти только об *относительной термодинамической устойчивости* дисперсных систем.

Относительная устойчивость – это способность системы в течение определенного времени сохранять неизменной свою структуру, т. е. размеры частиц и их равномерное распределение в объеме системы.

Относительная устойчивость разных дисперсных систем колеблется в достаточно широких пределах. Эмульсия без эмульгатора разрушается в течение нескольких секунд с момента ее образования, а красный золь золота, полученный Фарадеем в середине XIX в., «живет» до сих пор.

Следовательно, существуют особые причины длительного существования принципиально неустойчивых (термодинамически) систем.

Проблема устойчивости дисперсных систем – одна из важнейших проблем коллоидной химии.

В 1917 г. Песков предложил разграничивать относительную устойчивость дисперсных систем как:

- а) седиментационную (кинетическую) устойчивость;
- б) агрегативную устойчивость.

Эти два вида устойчивости различны по своему механизму и требуют раздельного рассмотрения.

7.1 Седиментационная устойчивость дисперсных систем

Седиментационная устойчивость – это способность дисперсной системы сохранять неизменным во времени распределение частиц по объему системы, т. е. способность системы противостоять действию силы тяжести.

Для характеристики процесса седиментации используют удельный поток седиментации $i_{\text{сед}}$.

Удельный поток седиментации – это число частиц, оседающих в единицу времени через сечение единичной площади, нормальное к направлению седиментации.

$$\text{Размерность } i_{\text{сед}} : [i_{\text{сед}}] = \text{част}/\text{см}^2 \cdot \text{с}.$$

Из определения $i_{\text{сед}}$ следует

$$i_{\text{сед}} = U_{\text{сед}} \nu, \quad (7.1)$$

где ν – концентрация частиц в дисперсной системе.

Седиментационно-устойчивой системой является система, в которой распределение частиц не равномерное, а равновесное. Это распределение наблюдается, когда $10^{-5} < r < 10^{-3}$ см.

В качестве примера рассмотрим дисперсную систему, в которой дисперсной фазой являются сферические частицы диоксида кремния SiO_2 , а

дисперсионной средой – вода. В таблице 7.1 приведены данные о седиментации в зависимости от радиуса частиц дисперсной фазы.

Таблица 7.1 – Скорость седиментации SiO₂ в зависимости от размера частиц

<i>r</i> , см	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷
<i>U</i> _{сед.} , см/с	3,2 · 10 ⁻²	3,2 · 10 ⁻⁴	3,2 · 10 ⁻⁶	3,2 · 10 ⁻⁸	3,2 · 10 ⁻¹⁰
Время, за которое частица осаждаётся на 1 см	31 с	51,7 мин	86,2 ч	359 сут	100 лет

Из таблицы следует, что седиментация в лиофобных золях протекает очень медленно.

Седиментационная устойчивость дисперсных систем определяется, главным образом, размерами частиц дисперсной фазы:

- лиофобные золи (10⁻⁷–10⁻⁵ см) – седиментационно устойчивые системы, для которых характерна диффузия, обеспечивающая равномерное распределение частиц по объему системы;
- микрогетерогенные системы (10⁻⁵–10⁻³ см) – устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие, для которого характерно гипсометрическое распределение частиц по объему системы;
- грубодисперсные (более 10⁻³ см) – седиментационно неустойчивые системы, происходит быстрая седиментация.

7.2 Агрегативная устойчивость коллоидных растворов. Коагуляция

Агрегативная устойчивость – это способность дисперсной системы сохранять неизменной во времени степень дисперсности, т. е. размеры частиц и их индивидуальность.

При нарушении агрегативной устойчивости происходит коагуляция.

Коагуляцией называется процесс слипания частиц с образованием крупных агрегатов. В результате коагуляции система теряет свою седиментационную устойчивость, так как частицы становятся слишком крупными и не могут участвовать в броуновском движении.

Коагуляция является самопроизвольным процессом, так как она приводит к уменьшению межфазной поверхности и, следовательно, к уменьшению свободной поверхностной энергии.

Различают две стадии коагуляции.

1 стадия – скрытая коагуляция. На этой стадии частицы укрупняются, но еще не теряют своей седиментационной устойчивости.

2 стадия – явная коагуляция. На этой стадии частицы теряют свою седиментационную устойчивость. Если плотность частиц больше плотности дисперсионной среды, образуется осадок.

Причины коагуляции многообразны. Едва ли существует какое-либо внешнее воздействие, которое при достаточной интенсивности не вызывало бы коагуляцию. К таким воздействиям относятся:

- изменение температуры;
- действие электрического и электромагнитного полей;
- действие видимого света;
- облучение элементарными частицами;
- механическое воздействие;
- добавление электролитов и др.

Все эти воздействия, различные по характеру, обладают общим свойством – они уничтожают энергетический барьер или значительно его снижают, и метастабильная система – коллоидный раствор в процессе коагуляции переходит в более устойчивое состояние.

Правила коагуляции.

1 Все сильные электролиты, добавленные к золю в достаточном количестве, вызывают его коагуляцию. Минимальная концентрация электролита, при которой начинается коагуляция, называется *порогом коагуляции* C_K .

2 Коагулирующим действием обладает не весь электролит, а только тот ион, заряд которого совпадает по знаку с зарядом противоиона мицеллы лиофобного золя. Этот ион называют *ионом-коагулянтом*.

3 Коагулирующая способность иона-коагулянта тем больше, чем больше заряд иона.

Количественно эта закономерность описывается эмпирическим *правилом Шульце – Гарди*.

$$C_K^I : C_K^{II} : C_K^{III} = 1 : \left(\frac{1}{2^6}\right) : \left(\frac{1}{3^6}\right) \text{ или } C_K = \alpha \left(\frac{1}{Z^6}\right), \quad (7.2)$$

где $C_K^I, C_K^{II}, C_K^{III}$ – порог коагуляции однозарядного, двухзарядного, трехзарядного иона-коагулянта;

α – постоянная для данной системы величина;

Z – заряд иона-коагулянта.

4 Коагулирующая способность иона при одинаковом заряде тем больше, чем больше его кристаллический радиус. Поэтому коагулирующая способность органических ионов больше по сравнению с неорганическими ионами.

Для однозарядных неорганических катионов коагулирующая способность убывает в следующем порядке:



Этот ряд называется *лиотропным*.

При увеличении концентрации иона-коагулянта дзета-потенциал мицеллы золя уменьшается по абсолютной величине. Коагуляция может начинаться уже тогда, когда дзета-потенциал снижается до 0,025–0,040 В (а не до нуля).

7.3 Кинетика коагуляции электролитами

В качестве количественной характеристики коагуляции Зигмонди предложил использовать скорость коагуляции.

Скорость коагуляции v – это изменение концентрации коллоидных частиц в единицу времени при постоянном объеме системы:

$$v = - \left(\frac{dv}{dt} \right), \quad (7.3)$$

где v – концентрация частиц;

t – время.

Знак « \rightarrow » стоит потому, что концентрация частиц со временем уменьшается, а скорость всегда положительна.

Степень коагуляции α

$$\alpha = \frac{Z_{эф}}{Z}, \quad (7.4)$$

где $Z_{эф}$ – число эффективных столкновений (т. е. столкновений, приводящих к коагуляции) в единицу времени;

Z – общее число столкновений частиц в единицу времени;

Если $\alpha = 0$, коагуляция не происходит, коллоидный раствор агрегативно устойчив.

Если $\alpha = 1$, происходит быстрая коагуляция, т. е. каждое столкновение частиц приводит к их слипанию.

Если $0 < \alpha < 1$, наблюдается медленная коагуляция, т. е. только некоторые столкновения частиц приводят к их слипанию.

Чтобы частицы при столкновении слиплись, а не разлетелись как упругие шары, должен быть преодолен потенциальный барьер коагуляции. Следовательно, коагуляция произойдет только в том случае, когда коллоидные частицы будут обладать кинетической энергией, достаточной для преодоления этого барьера. Для увеличения степени коагуляции необходимо снизить потенциальный барьер. Это может быть достигнуто добавлением к золю электролита-коагулянта.

7.4 Факторы устойчивости лиофобных зольей

Выделяют пять факторов устойчивости.

1 *Электростатический фактор устойчивости.*

Он обусловлен наличием ДЭС и дзета-потенциала на поверхности частиц дисперсной фазы.

2 Адсорбционно-сольватный фактор устойчивости.

Он обусловлен снижением поверхностного натяжения в результате взаимодействия дисперсионной среды с частицей дисперсной фазы.

3 Структурно-механический фактор устойчивости.

Он обусловлен тем, что на поверхности частиц дисперсной фазы образуются пленки, обладающие упругостью и механической прочностью, разрушение которых требует времени и затрат энергии. Этот фактор устойчивости реализуется в тех случаях, когда в качестве стабилизаторов используются высокомолекулярные соединения (ВМС).

4 Энтропийный фактор устойчивости.

Коагуляция приводит к уменьшению числа частиц в системе, следовательно, к уменьшению энтропии ($\Delta S < 0$), а это, в свою очередь, приводит к увеличению свободной энергии системы $\Delta G > 0$. Поэтому система самопроизвольно стремится оттолкнуть частицы друг от друга и равномерно (хаотично) распределить по объему системы. Этим обусловлен энтропийный фактор устойчивости. Но если частицы стабилизированы веществами, обладающими длинными гибкими цепями (ВМС) и потому имеющими много конформаций, то при сближении таких частиц их защитные слои вступают во взаимодействие. Это взаимодействие непременно приводит к уменьшению числа возможных конформаций, а значит – к уменьшению энтропии. Поэтому система стремится оттолкнуть частицы друг от друга.

5 Гидродинамический фактор устойчивости.

Ему способствует увеличение плотности и динамической вязкости дисперсионной среды.

В реальных системах действуют, как правило, несколько факторов устойчивости. Каждому фактору соответствует специфический способ его нейтрализации.

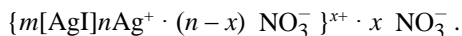
7.5 Виды коагуляции электролитами

При коагуляции золь электролитами различают *концентрационную* и *нейтрализационную* коагуляцию.

Концентрационная коагуляция имеет место, когда она происходит под действием индифферентного электролита вследствие сжатия диффузного слоя противоионов и уменьшения абсолютного значения дзета-потенциала.

Рассмотрим концентрационную коагуляцию золь хлорида серебра, стабилизированного нитратом серебра, при введении в золь нитрата калия.

Формула мицеллы имеет вид



На рисунке 7.1 показан график изменения потенциала в ДЭС мицеллы хлорида серебра. Кривая 1 относится к исходной мицелле, кривая 2 – после добавления KNO_3 в количестве, вызывающем коагуляцию. При добавлении KNO_3 диффузный слой противоионов сжимается, формула мицеллы приобретает вид

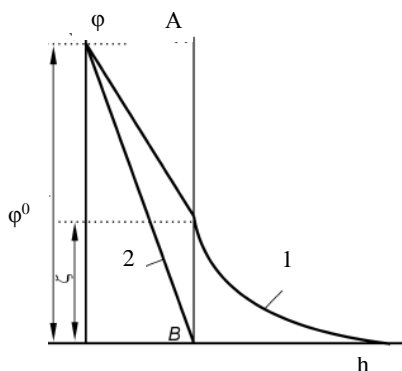
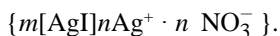
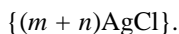


Рисунок 7.1 – Падение потенциала в ЭДС мицеллы хлорида серебра

После добавления нитрата калия дзета-потенциал становится равным нулю. Поэтому ничто не мешает коллоидным частицам сблизиться на такое расстояние, где преобладают силы притяжения – происходит коагуляция. Так как в данном случае причиной коагуляции является увеличение концентрации противоионов, она называется концентрационной коагуляцией.

Нейтрализационная коагуляция происходит при добавлении к золю неиндифферентного электролита. При этом потенциалопределяющие ионы связываются в малорастворимое соединение, что приводит к уменьшению абсолютных величин термодинамического потенциала, а следовательно, и дзета-потенциала вплоть до нуля.

Если взять в качестве исходного недавно рассмотренный золь хлорида серебра, то для нейтрализации потенциалопределяющих ионов Ag^+ в золь необходимо ввести, например, хлорид калия. После добавления определенного количества этого неиндифферентного электролита мицелла будет иметь вид



В системе не будет ионов, способных адсорбироваться на поверхности частицы AgCl , и поверхность станет электронейтральной. При столкновении таких частиц происходит коагуляция.

Так как причиной коагуляции в данном случае является *нейтрализация* потенциалопределяющих ионов, такую коагуляцию называют *нейтрализационной коагуляцией*.

Необходимо отметить, что для полной нейтрализационной коагуляции неиндифферентный электролит должен быть добавлен в строго эквивалентном количестве.

7.6 Защита коллоидных частиц

Коллоидной защитой называется повышение агрегативной устойчивости золя путем введения в него высокомолекулярного соединения (ВМС).

Для гидрофобных золь в качестве ВМС обычно используются белки, углеводы, пектины; для неводных золь – каучуки.

Защитное действие ВМС связано с образованием на поверхности коллоидных частиц определенного адсорбционного слоя. В присутствии ВМС золи, которые вообще не поддаются концентрированию, можно даже выпарить досуха, а затем снова превратить в коллоидный раствор.

Коагуляцию таких золь можно осуществить только веществами, осаждающими защитное вещество. Так, золи, защищенные желатином, теряют устойчивость при добавлении таннидов, образующих с желатином нерастворимое соединение. Для характеристики защитного действия различных ВМС Зигмонди предложил использовать золотое число.

Золотое число – это количество мг ВМС, которое надо добавить к 10 см^3 0,0006%-го красного золя золота, чтобы предотвратить его посинение при добавлении к нему 1 см^3 10%-го раствора NaCl .

Известно, что при добавлении к красному золю золота некоторого количества NaCl начнется коагуляция золя, частички золота будут укрупняться, что приведет к изменению окраски золя – он станет синим. Таким образом, за процессом коагуляции золя золота можно наблюдать невооруженным глазом на стадии, когда еще нет осадка. Чтобы была возможность сравнивать защитное действие разных ВМС, необходимо добавлять всегда к одному и тому же золю определенной концентрации одинаковое количество коагулянта.

7.7 Сенсibilизация

В некоторых случаях введение в коллоидную систему очень малых количеств ВМС приводит не к защите, а к снижению устойчивости.

Сенсибилизацией называется снижение порога коагуляции золя при добавлении в него ВМС.

Это явление особенно характерно для линейных макромолекул, несущих полярные группы на обоих концах цепи (например, поливиниловых спиртов). Длинная молекула полимера присоединяется двумя концами к двум разным частицам дисперсной фазы, скрепляет их углеводородным мостиком. Этот вид коагуляции, называемый *флокуляцией*, приводит к образованию рыхлых хлопьевидных частиц – *флокул*.

Благодаря сравнительной дешевизне флокулянтов флокуляция широко используется для очистки природных и сточных вод. Большое практическое применение в качестве флокулянта находит полиакриламид – вещество, растворимое в воде.

7.8 Гетерокоагуляция и гетероадагуляция

Гетерокоагуляцией называется слипание разнородных частиц.

Один из типичных случаев гетерокоагуляции – взаимная коагуляция – слипание разноименно заряженных частиц, которое происходит за счет электростатических сил притяжения. Этот процесс широко используется для разрушения дисперсных систем, необходимого при очистке природных и промышленных сточных вод. Так, на водопроводных станциях перед подачей воды на песчаные фильтры к ней добавляют $Al_2(SO_4)_3$ или $FeCl_3$ – положительно заряженные золи гидроксосоединений алюминия или железа, образующиеся в результате гидролиза, вызывают быструю коагуляцию взвешенных, отрицательно заряженных частиц почвы, микрофлоры и др.

Однако гетерокоагуляция может происходить и тогда, когда частицы золя несут заряды одного знака.

Гетероадагуляцией называют прилипание частиц дисперсной фазы к вводимой в систему чужеродной поверхности.

Термин «гетероадагуляция» – это сокращение полного названия: гетерогенная адгезионная коагуляция. По мнению С. С. Воюцкого, одной из причин потери устойчивости дисперсных систем в присутствии чужеродной поверхности является адсорбция стабилизатора на этой поверхности и уменьшение его концентрации в коллоидной системе.

Примером гетероадагуляции может служить отложение коллоидных частиц на волокне, используемое при дублении, крашении и т. д.

8 СТРУКТУРИРОВАННЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

В процессе коагуляции в коллоидном растворе происходит образование пространственной сетки из частиц дисперсной фазы – образуется *структура*.

П. А. Ребиндер предложил разделить структурированные системы на два класса, исходя из типа взаимодействий: коагуляционные структуры (тиксотропно-обратимые *гели*); конденсационно-кристаллизационные структуры (необратимо разрушающиеся).

8.1 Коагуляционные структуры

Структура образуется за счет сцепления частиц ван-дер-ваальсовыми силами через прослойки дисперсионной среды в рыхлые каркасы – гели. Свойства таких структур определяются не столько механическими свойствами самих частиц, сколько характером и особенностями межчастичных взаимодействий и свойствами прослоек дисперсионной среды.

Для этих структур характерны следующие свойства:

- тиксотропия;
- синерезис;
- небольшая прочность;
- набухание;
- ползучесть.

Наличие жидкостной прослойки между частицами обуславливает небольшую прочность структуры, вместе с тем придает ей пластичность, а в некоторых случаях и эластичность. Чем толще прослойка среды, тем меньше сказывается действие межмолекулярных сил, тем менее прочна структура и тем жидкообразнее система. На процесс гелеобразования влияют следующие факторы.

1 Концентрация дисперсной фазы: с повышением частичной концентрации возрастает число контактов и скорость их возникновения.

2 Размеры частиц: чем они меньше при постоянной массовой концентрации дисперсной фазы, тем больше образуется контактов.

3 Форма частиц: гелеобразование облегчается, если частицы анизодиаметричны (имеют резко различающиеся размеры по разным направлениям, т. е. имеют форму нитей, ленточек, пластинок) и имеют углы, ребра и т. д. В этих местах двойные электрические слои или сольватные оболочки наименее развиты и слипание частиц облегчается.

4 Температура: при повышении температуры скорость гелеобразования увеличивается. Однако в результате повышения интенсивности броуновского движения гели могут переходить даже в неструктурированные жидкости.

5 Механическое воздействие: обычно перемешивание препятствует образованию геля, однако в некоторых случаях скорость образования геля из агрегативно неустойчивого золя с сильно анизодиаметричными частицами (например, золь V_2O_5) можно значительно увеличить, если сосуд медленно вращать. Это явление получило название *реопексии* (греч. образование геля

при движении). Однозначного объяснения этого явления нет, но некоторые ученые считают, что причиной реопексии является возникновение в системе турбулентности, ускоряющей установление контактов между частицами.

Рассмотрим некоторые свойства коагуляционных структур.

Тиксотропией называется способность коагуляционных структур после их механического разрушения самопроизвольно восстанавливать во времени свою структуру.

Таким образом, тиксотропия – это обратимый переход золь \leftrightarrow гель, протекающий при механическом воздействии. Тиксотропия характеризуется величиной θ – тиксотропным периодом.

Тиксотропный период θ – время, за которое система восстанавливает структуру после снятия механического воздействия.

Тиксотропный период может меняться в широких пределах. В спокойном состоянии система представляет собой пластическое твердообразное тело, которое не течет под действием силы тяжести. После встряхивания система настолько разжижается, что легко вытекает из сосуда. Через определенное время она снова становится нетекучей.

Синерезисом называется явление самопроизвольного уменьшения размеров геля за счет выделения дисперсионной среды, содержащейся в структуре геля.

Синерезис обусловлен возрастанием во времени числа и прочности контактов между частицами, а в некоторых случаях – возникновением кристаллизационных мостиков между частицами. В результате синерезиса гелеобразная система может превратиться в сплошное кристаллическое тело. Самопроизвольный переход коагуляционной структуры в конденсационно-кристаллизационную с «выжиманием» жидкости – типичный пример синерезиса.

Синерезису благоприятствуют все факторы, которые способствуют коагуляции:

- введение электролита-коагулянта;
- повышение температуры;
- введение в систему десольватирующих агентов и т. д.

Набухание. Системы с коагуляционной структурой, из которых высушиванием удалена дисперсионная среда (ксерогели), способны в той или иной степени поглощать эту среду при контакте с ней. При этом происходит раздвижение элементов структуры геля и заполнение образовавшихся промежутков дисперсионной средой. Этот процесс называется *набуханием*.

Очевидно, что набухание является процессом, обратным синерезису. Вследствие того, что при образовании пространственной структуры лиофобных систем места контактов закрепляются довольно прочно, лиофобные ксерогели набухают незначительно.

8.2 Конденсационно-кристаллизационные структуры

Образование конденсационно-кристаллизационных структур осуществляется при непосредственном химическом взаимодействии между частицами и их срастании с образованием жесткой объемной структуры. Если частицы аморфны, образующиеся структуры принято называть *конденсационными*, а если частицы кристаллические, структуры называются *кристаллизационными*. Так как такие структуры образуются в результате срастания частиц, их механические свойства соответствуют свойствам самих частиц.

Конденсационно-кристаллизационные структуры не могут проявлять свойства тиксотропии, синерезиса, набухания – они проявляют упруго-хрупкие свойства. Их прочность обычно значительно выше прочности коагуляционных структур. Типичной конденсационной структурой является гель кремневой кислоты.

Кристаллизационное структурообразование имеет большое значение для твердения минеральных вяжущих веществ в строительных материалах на основе цементов, гипса или извести.

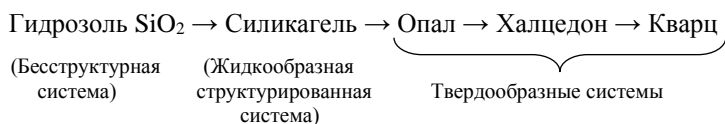
Конденсационно-кристаллизационные структуры типичны для связно-дисперсных систем с твердой дисперсионной средой. Они придают телам прочность, хрупкость и не восстанавливаются после разрушения.

Материалы и изделия, используемые человеком в его практической деятельности, являются, как правило, твердыми телами, имеющими конденсационно-кристаллизационную структуру (металлы, керамика, бетон и т. д.), а сырье и промежуточные продукты чаще всего представляют собой жидкообразные или твердообразные системы с коагуляционной структурой.

В процессе изготовления материалов и изделий из них, как правило, осуществляется переход от коагуляционных структур к конденсационно-кристаллизационным.

Из схемы (рисунок 8.1) видно, что переход бесструктурной системы в структурированную коагуляционную является *обратимым*. В то же время переход структурированной жидкообразной системы в твердообразную *необратим*.

Следует отметить, что самопроизвольный переход бесструктурной жидкой системы в твердообразную может осуществляться очень медленно. Например, в течение геологических эпох в природе протекает процесс:



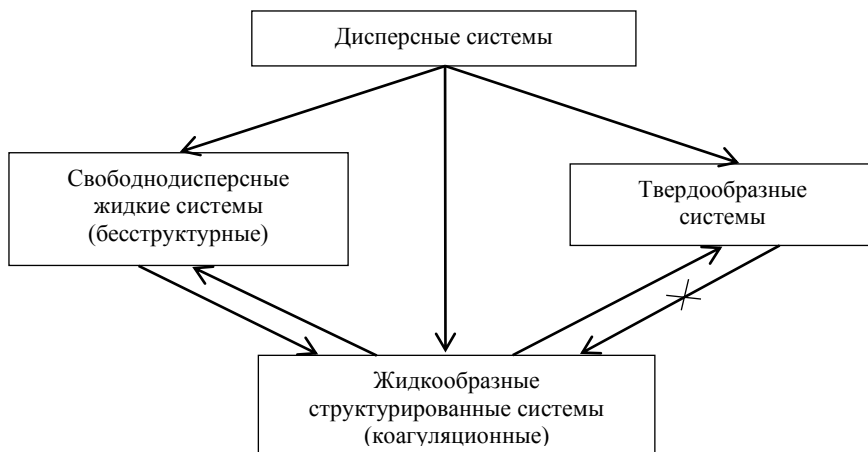


Рисунок 8.1 – Виды дисперсных систем, с точки зрения наличия или отсутствия структуры

9 ЛИОФИЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

Основные свойства лиофильных систем:

- образование этих систем происходит *самопроизвольно*, часто с выделением энергии;
- имеет место сильное межмолекулярное взаимодействие между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой. Межфазовое поверхностное натяжение очень мало, а межфазовая граница размыта;
- системы являются *термодинамически устойчивыми*, что означает постоянство во времени концентрации и размеров частиц.

К лиофильным системам относятся:

- коллоидные поверхностно-активные вещества (ПАВ);
- растворы высокомолекулярных соединений (ВМС).

9.1 Коллоидные поверхностно-активные вещества

ПАВ – это вещества, добавление которых в гетерогенную систему уменьшает поверхностное натяжение на границе раздела фаз. При этом во всем интервале концентраций вплоть до насыщенного раствора ПАВ находятся в молекулярно-дисперсном состоянии, т. е. системы являются гомогенными.

При удлинении углеводородной цепи до 8–10 атомов углерода возникает новое свойство – способность молекул ПАВ объединяться в агрегаты, содержащие десятки молекул и называемые *мицеллами*. При малых концен-

трациях эти ПАВ образуют истинные растворы. При увеличении концентрации раствора до определенной величины, называемой *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ), в растворе наряду с молекулами ПАВ присутствуют мицеллы, т. е. появляется новая фаза. Такие системы характеризуются двумя свойствами: высокой дисперсностью и гетерогенностью, т. е. обладают свойствами коллоидных растворов.

Коллоидные ПАВ – это вещества, которые не только снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, но и при определенных концентрациях способны к самопроизвольному мицеллообразованию, т. е. к образованию новой фазы.

Отличие коллоидных ПАВ от обычных заключается только в длине углеводородного радикала.

9.1.1 Классификация коллоидных ПАВ

Классификацию коллоидных ПАВ можно представить в виде схемы (рисунок 9.1).

Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона.

Анионные ПАВ составляют большую часть мирового производства всех ПАВ. К ним относятся:

а) карбоновые кислоты (RCOOH) и их соли (мыла) (RCOOM , где М – металл), например, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ – олеат натрия; $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ – стеарат натрия; $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ – пальмитат натрия;

б) алкилсульфаты ROSO_2OM ;

в) алкиларилсульфонаты RArSO_2OM ;

г) вещества, содержащие другие типы поверхностно-активных анионов, например фосфаты, тиосульфаты.

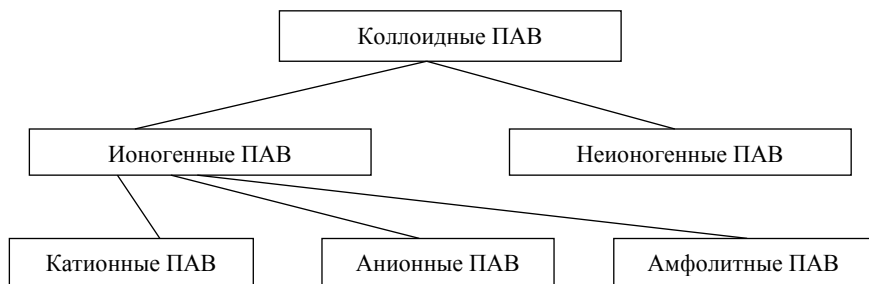


Рисунок 9.1 – Классификация коллоидных растворов

Катионные ПАВ – это ПАВ, которые в водном растворе диссоциируют с образованием поверхностно-активного катиона.

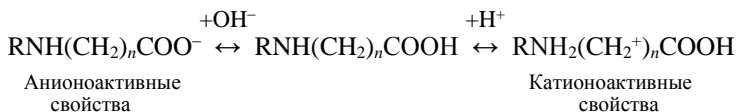
К катионным ПАВ относятся:

а) соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов;

б) соли алкилзамещенных аммониевых оснований: $[(\text{CH}_3)_2\text{NR}_1\text{R}_2]^+\text{Cl}^-$;

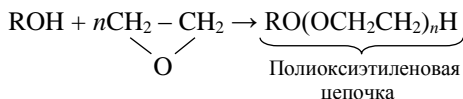
в) пиридиновые соединения.

Амфолитные ПАВ – это ПАВ, содержат две функциональные группы, одна из которых имеет кислотный характер, а другая – основной. В зависимости от среды такое соединение может диссоциировать и как кислота, и как основание. Например, аминокислоты:



Неионогенные ПАВ – в растворах не распадаются на ионы, это соединения, полученные на основе окиси этилена $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{O} \end{array}$ путем присоединения ее к спиртам, карбоновым кислотам, амидам и др.

Например,



9.1.2 Свойства водных растворов ПАВ

Отметим три основных свойства водных растворов ПАВ.

1 Способность значительно снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

2 Способность к самопроизвольному мицеллообразованию.

3 Солюбилизация.

Способность значительно снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Эта способность обусловлена высокой поверхностной активностью ПАВ, которая зависит, главным образом, от длины углеводородного радикала; с ее увеличением поверхностная активность возрастает.

Поверхностная активность ПАВ непосредственно определяет их адсорбционную способность: чем она больше, тем больше адсорбционная способность. Адсорбируясь на частицах дисперсной фазы, молекулы ПАВ создают на их поверхности адсорбционно-сольватные защитные оболочки, которые из-за соответствующей ориентации молекул ПАВ («хвостом» или «головкой») значительно снижают поверхностное натяжение и препятствуют сли-

панию или слиянию частиц (рисунок 9.2).

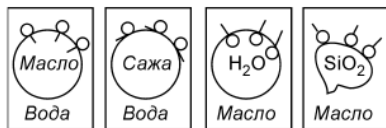


Рисунок 9.2 – Границы раздела фаз

Моющее действие коллоидных ПАВ основано на совокупности коллоидно-химических процессов.

1 В присутствии ПАВ вследствие уменьшения поверхностного натяжения улучшается смачивание твердой поверхности, жидкость лучше проникает в тонкие капилляры ткани.

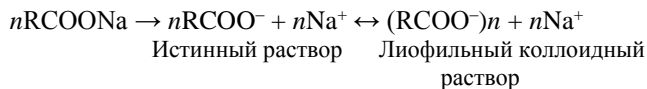
2 Молекулы мыла, адсорбируясь на поверхности волокна и частицах твердых или жидких загрязнений, создают адсорбционный слой, что обуславливает возникновение расклинивающего давления. Это способствует отрыву частиц и переходу в моющую жидкость.

3 Адсорбционные пленки на поверхности частиц загрязнений придают этим частицам высокую агрегативную устойчивость и предупреждают их прилипание к поверхности волокна в другом месте.

4 В присутствии коллоидных ПАВ в растворе образуется пена, которая способствует механическому уносу частиц загрязнений от поверхности.

5 Масляные загрязнения удерживаются в водной среде вследствие *солюбилизации*.

Способность к самопроизвольному мицеллообразованию. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) лежит обычно в пределах 10^{-3} – 10^{-6} моль/дм³. После достижения этой концентрации в растворе самопроизвольно образуются сферические мицеллы (мицеллы Гартли) и система становится гетерогенной. Состояние коллоидного ПАВ после достижения ККМ можно записать так (без учета гидролиза соли):



Мицелла лиофильного золя – это ассоциат дифильных молекул, лиофильные группы которых обращены к растворителю, а лиофобные группы соединяются друг с другом, образуя ядро.

Образование мицелл происходит самопроизвольно, поскольку поверхностное натяжение на границе с дисперсионной средой минимально, энергия, затрачиваемая на образование мицеллы, невелика. Эта энергия с избытком компенсируется выигрышем энергии за счет выведения углеводов-

ных хвостов молекул ПАВ в ядро мицеллы, которое, по сути дела, представляет собой жидкий углеводород, образовавшийся в результате плотной упаковки углеводородных цепей. Этот выигрыш составляет $1,08 kT$ (k – постоянная Больцмана, T – температура), т. е. величину, равную 2,6 кДж на каждую $-CH_2-$ группу при $T = 298$ К. Таким образом, мицеллообразование сопровождается уменьшением свободной энергии системы.

9.1.3 Солюбилизация

Солюбилизацией называется растворение веществ в мицеллах ПАВ, что является самопроизвольным и обратимым процессом.

В водных мицеллярных системах солюбилизируются вещества, не растворимые в воде, например, бензол, органические красители, жиры. Это обусловлено тем, что ядро мицеллы проявляет свойства неполярной жидкости.

Солюбилизат – вещество, солюбилизированное раствором ПАВ.

Солюбилизатор – ПАВ, которое солюбилизирует неполярную жидкость.

Мольная солюбилизация (S_m) – количество солюбилизатора, отнесенное к 1 моллю мицеллярного ПАВ.

Способ включения молекул солюбилизата в мицеллы в водных растворах зависит от природы вещества.

Неполярные углеводороды внедряются в мицеллы, располагаясь в углеводородных ядрах мицелл.

Полярные органические вещества (спирты, амины, кислоты) встраиваются в мицеллу между молекулами ПАВ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде, а липофильные части молекул ориентированы параллельно углеводородным радикалам ПАВ.

Для неионогенных ПАВ характерен и третий способ включения солюбилизата в мицеллы: молекулы солюбилизата, например, фенола, не проникают внутрь мицеллы, а закрепляются на их поверхности, располагаясь между беспорядочно изогнутыми полиоксиэтиленовыми цепями.

Явление солюбилизации находит широкое применение в различных процессах, связанных с использованием ПАВ: эмульсионная коагуляция; изготовление эмульсионных смазочных жидкостей; изготовление фармацевтических препаратов; изготовление пищевых продуктов.

9.1.4 Применение коллоидных ПАВ

ПАВ находят широкое применение в различных отраслях промышленности и в быту.

- 1 Являются основой синтетических моющих средств – детергентов.
2. Входят в состав различных смазочных жидкостей.

3 Являются стабилизаторами микрогетерогенных систем: суспензий, эмульсий, пен, порошков.

4 Явление солюбилизации используется для проведения полимеризации непредельных углеводов в эмульсиях.

5 Мицеллярный катализ, т. е. проведение различных реакций, в растворе ПАВ выше ККМ. Правильный выбор ПАВ позволяет увеличить скорости реакций от пяти- до тысячекратного по сравнению со скоростью реакции без мицелл.

6 Высококонцентрированные растворы некоторых ПАВ формируют упорядоченные структуры – жидкие кристаллы, широко используемые в современной технике (дисплеи систем обработки информации, микрокалькуляторы, электронные часы и т. д.).

7 Применяются для изготовления цементных бетонов и растворов в качестве пластифицирующих добавок в целях экономии расхода цемента и для значительного улучшения их свойств в процессе приготовления и укладки.

9.2 Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС)

Высокомолекулярными соединениями называются вещества, имеющие молекулярную массу от 10 000 до нескольких миллионов а. е. м.

Размеры молекулы ВМС в вытянутом состоянии могут достигать 1000 нм, т. е. соизмеримы с размерами частиц в коллоидных растворах и микрогетерогенных системах.

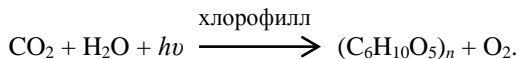
Температура кипения ВМС значительно выше температуры разложения, поэтому они существуют, как правило, только в жидком или твердом состоянии.

9.2.1 Классификация ВМС

ВМС классифицируют по различным признакам.

1 По происхождению: натуральные (природные) и синтетические.

Натуральные ВМС – белки (казеин, желатин, яичный альбумин), шерсть, шелк, полисахариды (целлюлоза, крахмал). Полисахариды – это полимерные углеводы $(C_6H_{10}O_5)_n$, образующиеся в растениях при фотосинтезе:



Синтетические ВМС – ВМС, получаемые в результате химического синтеза. В качестве исходных веществ для получения полимеров используют низкомолекулярные ненасыщенные или полифункциональные соединения – *мономеры*. Методы синтеза основаны на следующих типах реакций:

- *полимеризация* – соединение молекул мономера с образованием макромолекул, по элементному составу не отличающихся от исходного мономера, например: $n(\text{CH}_2=\text{CH}_2) \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$.

- *поликонденсация* – соединение молекул мономера, сопровождающееся выделением низкомолекулярных веществ: H_2O , NH_3 и др.

- *сополимеризация* – соединение двух или нескольких мономеров разного состава.

Степенью полимеризации n называется число повторяющихся звеньев в макромолекуле.

Любой реальный синтетический полимер состоит из макромолекул разной степени полимеризации и характеризуется *полидисперсностью*.

2 По строению полимерной цепи: линейными, разветвленными и пространственными.

Линейные полимеры образуются в тех случаях, когда молекулы мономера бифункциональны, причем при росте полимерной цепи функциональность не меняется, например $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ – полиэтилен. Линейные полимеры являются высокоэластичными, хорошо растворяются. Их применение основано на способности образовывать волокна, нити.

Пространственные полимеры образуются, когда функциональность мономера больше двух и в процессе роста цепи функциональность макромолекулы увеличивается. Пространственные полимеры менее эластичны, обладают большей твердостью, менее растворимы, но способны набухать. Примером могут служить фенолформальдегидные смолы.

Разветвленные полимеры, подобно пространственным, получают из мономеров с функциональностью больше двух. При определенных условиях в ходе синтеза образуются боковые ответвления от основной цепи. Разветвленные полимеры имеют свойства, промежуточные между линейными и пространственными полимерами. Примером может служить крахмал.

3 По способности к электролитической диссоциации: неэлектролиты и полиэлектролиты.

В свою очередь, полиэлектролиты подразделяют на поликислоты, полиоснования и полиамфолиты.

9.2.2 Основные особенности строения полимеров

Отметим две особенности.

1 Существование двух типов связи:

- химические связи, соединяющие атомы в полимерной цепи (энергия связи порядка десятков и сотен кДж/моль);

- межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса, связывающие между собой макромолекулярные цепи и звенья, водородные связи (энергия связи порядка единиц и десятков кДж/моль).

2 Гибкость цепей, обусловленная внутренним вращением звеньев. Благодаря этому макромолекула может принимать различные *конформации*.

Конформациями называют пространственные энергетически неравновесные формы макромолекул, возникающие в результате вращения звеньев вокруг химических связей (без их разрыва).

В результате конформационных изменений макромолекулы могут принимать различную форму: линейную, клубка, глобулу.

Глобула – это частица, образованная из скрученной макромолекулы, в которой осуществляется связь между сходными звеньями.

Конформации и различные состояния макромолекул объясняются стремлением к самопроизвольному уменьшению энергии Гиббса, которое происходит при условии: $T\Delta S > \Delta H$.

Таким образом, конформация представляет собой пространственную форму макромолекул, соответствующую максимуму энтропии.

9.2.3 Свойства растворов ВМС

Растворение ВМС является самопроизвольным процессом и приводит к уменьшению свободной энергии системы; если растворение происходит при постоянных давлении и температуре, $\Delta G < 0$. Это связано с тем, что при растворении $|T\Delta S| > |\Delta H|$ и при любом знаке ΔH имеет место уменьшение свободной энергии Гиббса. Увеличение энтропии ($\Delta S > 0$) при растворении происходит не только вследствие смещения молекул ВМС с молекулами растворителя, но главным образом за счет того, что в растворенном состоянии молекула ВМС приобретает значительно большее число конформаций, чем в твердом состоянии. Таким образом, растворение ВМС сопровождается самопроизвольным диспергированием вещества.

Так как растворение ВМС сопровождается уменьшением свободной энергии, растворы ВМС являются *термодинамически устойчивыми* и не требуют присутствия стабилизаторов. Более того, растворы ВМС сами часто используются как стабилизаторы. Растворы ВМС представляют собой *истинные растворы*, состоящие из отдельных очень больших молекул, по размерам часто превосходящих коллоидные частицы.

Указанные свойства отличают растворы ВМС от коллоидных растворов.

Вместе с тем, следует отметить, что в «плохих» растворителях молекулы ВМС свертываются в компактные клубки, при этом возникает межфазная поверхность, т. е. система становится гетерогенной. Также в концентрированных растворах вследствие межмолекулярного взаимодействия возникают ассоциаты молекул, которые можно рассматривать как зародыши второй фазы. Растворы ВМС, подобно коллоидным растворам, способны рассеивать падающий свет, а также избирательно поглощать световые лучи.

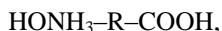
9.2.4 Полиэлектролиты

Полиэлектролитами называются ВМС, способные в растворе диссоциировать с образованием высокомолекулярного иона.

В зависимости от природы содержащихся в полимере групп полиэлектролиты можно разделить на три вида:

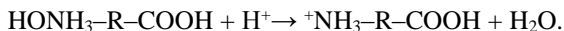
- 1) содержащие кислотную группу, например, $-\text{COO}^-$ или $-\text{OSO}_3^-$;
- 2) основную группу, например $-\text{NH}_3^+$; такие вещества в природе не встречаются, но могут быть синтезированы;
- 3) одновременно как кислотную, так и основную группы (полиамфолиты). Сюда относятся белки, содержащие группы $-\text{COO}^-$ и $-\text{NH}_3^+$.

Все высокомолекулярные электролиты растворяются в полярных растворителях. Важнейшими представителями полиэлектролитов являются белки. Молекулы белков построены на основе аминокислот и содержат основные $-\text{HONH}_3$ и кислотные $-\text{COOH}$ группы:



где R – углеводородный радикал.

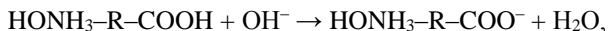
В *кислой среде* (HCl) подавлена ионизация карбоксильных групп, белок ведет себя как слабое основание и молекула приобретает положительный заряд.



Так как между одноименно заряженными группами, разбросанными по всей длине молекулы, действуют силы отталкивания, цепная молекула белка в кислой среде будет стремиться *развернуться*.

Однако при большом избытке HCl, из-за наличия большого количества хлорид-ионов, степень ионизации соединения $\text{ClNH}_3\text{-R-COOH}$ будет понижаться и молекула снова свернется в более плотный клубок.

В *щелочной среде* (NaOH), из-за большого количества гидроксид-ионов, ионизация групп HONH_3^+ – подавлена и белок ведет себя как слабая кислота:



приобретая отрицательный заряд. В этом случае цепная молекула стремится развернуться вследствие электростатического отталкивания групп COO^- .

При большом избытке щелочи, из-за большого количества ионов Na^+ , заряд будет уменьшаться и молекула будет находиться в форме клубка.

Таким образом, как в кислой, так и в щелочной среде молекулы белка обладают нескомпенсированным зарядом разного знака. Регулируя pH белкового раствора, можно добиться перевода белка в *изоэлектрическое состояние*.

Изоэлектрическим состоянием белка называется состояние белковой молекулы, при котором ее положительные и отрицательные заряды взаимно скомпенсированы. Молекулу белка в изоэлектрическом состоянии можно считать нейтральной, хотя в ней имеются ионизированные группы.

Условно молекулу белка в изоэлектрическом состоянии можно изобразить так: $^+\text{NH}_3\text{-R-COO}^-$.

Изоэлектрическая точка белка (ИТБ) – это значение pH, при котором белок переходит в изоэлектрическое состояние.

Так как белок обычно является более сильной кислотой, чем основанием, его ИТБ лежит при $\text{pH} < 7$. На форму макромолекул влияет не только pH среды, но и введение в раствор индифферентного электролита. При больших концентрациях электролитов происходит *высаливание* вследствие уменьшения растворимости полимера – макромолекулы образуют плотные клубки. Действие ионов на полиэлектролиты изменяется в том порядке, в котором они стоят в лиотропном ряду.

10 МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

10.1 Суспензии

Суспензии – это дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются частицы твердого вещества размером более 10^{-5} см, а дисперсионной средой – жидкость.

Суспензии разделяются по нескольким признакам:

1) по природе дисперсионной среды: органосуспензии (дисперсионная среда – органическая жидкость) и водные суспензии;

2) размерам частиц дисперсной фазы: грубые суспензии ($d > 10^{-2}$ см), тонкие суспензии ($-5 \cdot 10^{-5} < d < 10^{-2}$ см), мути ($1 \cdot 10^{-5} < d < 5 \cdot 10^{-5}$ см);

3) концентрации частиц дисперсной фазы: разбавленные суспензии (взвеси) и концентрированные суспензии (пасты).

В разбавленных суспензиях частицы свободно перемещаются в жидкости, сцепление между ними отсутствует и каждая частица кинетически независима. Разбавленные суспензии – это *свободнодисперсные бесструктурные системы*.

В концентрированных суспензиях (пастах) между частицами действуют силы, приводящие к образованию определенной структуры (пространственной сетки). Таким образом, концентрированные суспензии – это *связнодисперсные структурированные системы*.

Методы получения разбавленных суспензий.

Суспензии, так же как и любую другую дисперсную систему, можно получить двумя группами методов: со стороны грубодисперсных систем – *диспергационными методами*, со стороны истинных растворов – *конденсационными методами*.

Рассматривая конкретные методы получения суспензий, полезно вспомнить, что суспензии – это взвеси порошков в жидкости. Следовательно, наиболее простым и широко распространенным как в промышленности, так и в быту методом получения разбавленных суспензий является взбалтывание соответствующего порошка в подходящей жидкости с использованием различных перемешивающих устройств (мешалок, миксеров и т. д.). Для получения концентрированных суспензий (паст) соответствующие порошки растирают с небольшим количеством жидкости.

Так как суспензии отличаются от лиозолой только тем, что частицы в них на несколько порядков больше, все методы, которые используются для получения лиозолой, можно применять и для получения суспензий. При этом необходимо, чтобы степень измельчения диспергационными методами была меньше, чем при получении лиозолой. При конденсационных методах конденсацию необходимо проводить так, чтобы образовывались частицы, имеющие размеры 10^{-5} – 10^{-2} см. Размер образующихся частиц зависит от соотношения скоростей образования зародышей кристаллов и их роста. При малых степенях пересыщения обычно образуются крупные частицы, при больших – мелкие. Предварительное введение в систему зародышей кристаллизации приводит к образованию практически монодисперсных суспензий. Уменьшение дисперсности может быть достигнуто в результате изотермической перегонки при нагревании, когда мелкие кристаллы растворяются, а за их счет растут крупные. При этом должны соблюдаться условия, ограничивающие возможности значительного разрастания и сцепления частиц дисперсной фазы. Дисперсность образующихся суспензий можно регулировать также введением ПАВ.

Методы разрушения разбавленных суспензий.

1 Механические методы разрушения суспензий.

Они основаны на отделении вещества дисперсной фазы от дисперсионной среды, возможном благодаря седиментационной неустойчивости суспензии. Для этого используют различные устройства: отстойники, фильтры, центрифуги. Механические методы разрушения используются, как правило, на завершающем этапе, когда агрегативная устойчивость суспензий уже отсутствует или значительно снижена.

2 Термические методы разрушения суспензий.

Они основаны на изменении температуры суспензии. Их можно свести к двум типам: замораживание суспензий с последующим их оттаиванием; высушивание суспензий (по сути, их концентрирование).

Эти методы требуют больших энергетических затрат и, как правило, не используются в промышленных масштабах, когда требуется разрушить большие объемы суспензий.

3 Химические методы разрушения суспензий.

Эти методы основаны на использовании химических реагентов. Химическое действие реагентов может быть различным, но цель добавления химических реагентов одна – понизить агрегативную устойчивость суспензии, т. е. уничтожить потенциальный барьер коагуляции.

Области применения суспензий.

Области распространения суспензий – это вся наша планета Земля, и это ни в коей мере не преувеличение, так как суспензиями являются почвы и грунты при достаточном содержании влаги; вода природных и искусственных водоемов (рек, озер, морей, океанов, прудов, водохранилищ). Любая отрасль промышленности и сельского хозяйства в той или иной степени использует суспензии. Суспензии являются объектами производственных процессов при получении удобрений, катализаторов, красителей и т. д.

В современной химической технологии получает распространение суспензионная полимеризация. Она заключается в том, что полимеризация происходит в каплях мономера, диспергированного в воде, в результате образуется суспензия с размером твердых частиц от нескольких микрон до нескольких миллиметров. Этим методом получают полимеры из плохо растворимых в воде мономеров, например, эфиров акриловой и метакриловой кислот, стирола, дивинилбензола, винилацетата и др.

В производстве строительных материалов суспензии широко используются при получении сырьевых шламов, шликеров, растворов. Практически значимыми строительными суспензиями являются побелка («известковое молоко»), различные строительные взвеси, например те, которые называют цементным раствором, эмалевые краски.

10.2 Эмульсии

Эмульсией называется микрогетерогенная система, состоящая из взаимно нерастворимых жидкостей, распределенных одна в другой в виде капелек.

Жидкость, взвешенная в виде капелек, называется *дисперсной фазой*. Жидкость, в которой распределена дисперсная фаза, называется *дисперсионной средой*.

Классификация эмульсий.

Эмульсии обычно классифицируют по двум признакам:

1) концентрация дисперсной фазы (C_d): разбавленные ($C_d \leq 0,1$ % об); концентрированные ($0,1$ % об $\leq C_d < 74$ % об); высококонцентрированные (желатинированные) ($C_d > 74$ % об);

2) полярность дисперсной фазы и дисперсионной среды: эмульсии I рода (прямые) – М/В; эмульсии II рода (обратные) – В/М.

Любую полярную жидкость принято обозначать буквой «В» – «вода», а неполярную буквой «М» – «масло».

В эмульсиях I рода капельки неполярной жидкости (масла) распределены в полярной (воде). В эмульсиях II рода дисперсионная среда неполярна.

Методы получения эмульсий.

Система из двух несмешивающихся жидкостей будет находиться в термодинамически устойчивом состоянии, если она будет состоять из двух сплошных слоев: верхнего (более легкая жидкость) и нижнего (более тяжелая жидкость). Как только мы начнем один из сплошных слоев дробить на капельки, чтобы получить эмульсию, будет возрастать межфазная поверхность, а, следовательно, свободная поверхностная энергия и система станет термодинамически неустойчивой. Чем больше энергии будет затрачено на образование эмульсии, тем более неустойчивой она будет.

Конденсационные методы.

1 *Конденсация из паров.* Пар одной жидкости (дисперсная фаза) инжектируется под поверхность другой жидкости (дисперсионная среда). В таких условиях пар становится пересыщенным и конденсируется в виде капель размером порядка 1 мкм. Эти капли стабилизируются в жидкости, содержащей соответствующий эмульгатор.

2 *Замена растворителя.* Вещество, которое в будущей эмульсии должно находиться в виде капель, растворяют в «хорошем» растворителе с образованием истинного раствора. Если затем в полученный раствор ввести другой растворитель, который существенно «портит» первый, то растворенное вещество будет объединяться в капли, образуя эмульсию. Например, для бензола этанол является «хорошим» растворителем, в котором бензол находится в виде молекул. При добавлении к этому раствору воды происходит образование капелек бензола в водно-спиртовой дисперсионной среде – возникает эмульсия I рода. Этот процесс легко наблюдается визуально – система из прозрачной становится мутной, так как капельки бензола, в отличие от его молекул, рассеивают и отражают свет.

Диспергационные методы. Эти методы основаны на дроблении грубодисперсной системы, которая представляет собой два несмешивающихся жидких слоя. В зависимости от вида работы, которая совершается над грубодисперсной системой, диспергационные методы можно разделить на три группы.

1 *Механическое диспергирование.* Механическая работа, затрачиваемая для диспергирования, сводится к встряхиванию, смешению, гомогенизации, выдавливанию сплошных жидкостей, одна из которых содержит эмульгатор.

2 *Эмульгирование ультразвуком.* Ультразвуковая область частот лежит выше предела слышимости человека (более 15 кГц) и распространяется вплоть до

109 Гц. Для эмульгирования должен применяться ультразвук большой мощности; наиболее эффективной является область частот 20–50 кГц.

3 *Эмульгирование электрическими методами.* Электрические методы диспергирования в настоящее время находятся в стадии развития и совершенствования. Они имеют ряд очевидных преимуществ, из которых главное – высокая монодисперсность получаемых эмульсий. Эти методы позволяют получать эмульсии обоих типов с меньшей концентрацией эмульгатора, чем с помощью других методов.

Основные характеристики эмульсий: дисперсность эмульсии; устойчивость во времени; концентрация дисперсной фазы.

Способы разрушения эмульсий.

Проблема деэмульгирования не менее важна, чем проблема получения эмульсий. Деэмульгирование лежит в основе многих технологических процессов, например, производства каучуков из латексов и т. д. На деэмульгировании основано обезвоживание сырой нефти, содержание воды в которой необходимо снизить с 10–60 до 1 %, очистка сточных вод и многие другие важные процессы.

В промышленных масштабах эмульсии разрушают: химическими методами; термическими методами; осаждением под действием силы тяжести или центробежных сил; электрическими методами.

Часто используют несколько методов одновременно.

Химические методы разрушения. Действие этих методов заключается в удалении барьеров, препятствующих коалесценции. Химические вещества – деэмульгаторы – нейтрализуют действие защитного слоя, например, сероуглерод и четыреххлористый углерод растворяют защитные пленки. Прямые эмульсии, стабилизированные эмульгаторами, можно разрушить добавлением электролитов с поливалентными ионами. Такие ионы не только сжимают ДЭС, но и переводят эмульгатор в малорастворимую в воде форму.

Термические методы разрушения. Многие эмульсии можно разделить на составляющие их компоненты нагреванием до высокой температуры с последующим отстаиванием. Вероятно, нагревание ускоряет химические реакции, которые могут протекать в эмульсиях, изменяет природу поверхностного слоя, уменьшает вязкость.

Осаждение под действием силы тяжести или центробежных сил. При использовании центрифуг более тяжелая жидкость выталкивается к периферии и отводится, а более легкая – собирается вблизи центра. Продолжительность операции составляет несколько минут.

Электрические методы. Эти методы применимы в двух случаях:

- когда капли заряжены;
- когда они электронейтральны, но приобретают дипольный момент, индуцируемый в постоянном или переменном электрическом поле.

Практическое применение эмульсий.

С эмульсиями имеют дело при проведении различных синтезов; они образуются в экстракционных аппаратах, при процессах перемешивания. Эмульсии применяют для получения пористых органических сорбентов, мембран, пленок.

К современным направлениям химической технологии относится эмульсионная полимеризация – полимеризация в каплях дисперсной фазы – основной метод получения каучуков, полистирола, поливинилхлорида, поливинилацетата, полиметилметакрилата и т. д.

В сфере дорожного строительства следует отметить использование битумных эмульсий, имеющих однородную, равномерную консистенцию и высочайшие адгезивные свойства.

10.3 Пены

Пены – это грубодисперсные высококонцентрированные системы, в которых дисперсной фазой являются пузырьки газа, а дисперсионной средой – жидкость в виде тонких пленок. Концентрация пузырьков газа должна быть более 74 % (объемных).

Классификация пен часто основывается на их кратности β : если $\beta < 10$ – пены называют жидкими, если $10 \leq \beta \leq 1000$ – сухими.

Основными характеристиками пен являются: кратность, дисперсность, устойчивость во времени.

В пенах пузырьки газа прижаты друг к другу тонкой прослойкой дисперсионной среды – пенными пленками. Система находится в устойчивом равновесии, когда контакт осуществляется между тремя пузырьками. Пленки жидкости между этими пузырьками образуют треугольник Плато, углы между пленками примерно 120° . В местах, где стыкуются пленки, образуются утолщения, называемые каналами.

Пены являются типичными лиофобными системами. Термодинамически они не устойчивы. В них протекают следующие процессы, ведущие к изменению строения и постепенному разрушению пены.

1 Диффузионный перенос газа из мелких пузырьков в более крупные и из поверхностных пузырьков во внешнюю среду. В этом проявляется агрегативная неустойчивость.

2 Стеkanie дисперсионной среды под действием силы тяжести. В этом состоит седиментационная неустойчивость пен.

3 Указанные процессы ведут к утончению пенных пленок и их постепенному разрушению.

Устойчивыми пены получают только в присутствии специальных веществ – пенообразователей. В качестве пенообразователей обычно используются: коллоидные ПАВ; ВМС.

Адсорбционные слои, образуемые этими веществами, стабилизируют пенные пленки, замедляя вытекание из них жидкости.

Дисперсионную среду в пене характеризуют обычно следующими параметрами: вязкостью – чем больше вязкость, тем устойчивее пена; водородным показателем pH; наличием в жидкости низкомолекулярных электролитов.

Основные свойства пены:

- структурно-механические (предельное напряжение сдвига и вязкость);
- оптические (рассеяние и поглощение света);
- электрическая проводимость.

Методы разрушения пен.

Возможны два пути борьбы с пеной.

1. Предупреждение пенообразования.

Для предупреждения вспенивания смазочных масел, олифы, массы для производства бумаги используют спирты – изоамиловый, октиловый, цетиловый, глицерин, а также некоторые кремнийорганические соединения.

Широко используется эффект ограниченного пенообразования при совместном применении двух ПАВ. Если в ванну с водой одновременно налить шампунь и положить кусочек мыла, то пены образуется совсем мало.

Другое направление – удаление из технологических растворов, содержащих ПАВ, стабилизаторов пен. При этом устойчивость пены резко снижается и она самопроизвольно разрушается.

2 Разрушение образовавшейся пены.

Все известные способы можно подразделить на две группы – химические и нехимические.

Химические пеногасители (антивспениватели).

Пеногашение при обработке сточных вод, растворов моющих средств, буровых растворов осуществляют с помощью спиртов, стеариновой кислоты, фосфорорганических соединений (например, трибутилфосфата), извести, а также отходов промышленности.

Нехимические способы разрушения пен:

- физические;
- механические.

Физические способы погашения: термические (пены разрушаются при нагревании); акустические (воздействие ультразвуком); электрические (разрушение под действием электрического поля).

Механические способы пеногашения разнообразны. Для этого служат специальные устройства: диспергаторы, сетки и крыльчатки, струи пара или воздуха, вакуумные устройства и т. д.

Практическое применение пен.

Область применения пен необъятна.

1 Многие пищевые продукты представляют собой пены: хлебобулочные изделия, кремы, муссы, торты, конфеты, коктейли, мороженое и др.

2 Пеносушка – сушка с предварительным вспениванием, обеспечивает получение сухих продуктов с тонкой структурой, которая определяется геометрическими размерами ячеек пены.

3 Многие лекарства мы принимаем в виде пен.

4 В химической промышленности используются эффективные пенные аппараты для проведения в газожидкостных системах процессов: адсорбции, десорбции, испарения, конденсации, сушки, очистки газов. Большая скорость процессов достигается увеличением поверхности контактирующих фаз.

5 В строительстве – применение монтажной пены для установки и закрепления дверных коробок, оконных и балконных рам и т. д. В строительстве зданий и сооружений есть хорошие возможности применения алюминиевой пены, в основном из-за ее хорошего сопротивления проникновению огня и теплоизоляционным свойствам. Из алюминиевых панелей возможно изготовление облицовки в железнодорожных тоннелях под шоссе, мостами или внутри зданий в качестве звукопоглощающего материала.

6 Пена группы шампуней для мойки автомобиля, обладающая повышенными моющими свойствами на основе щелочных растворов и химических соединений. Она не повреждает механическим путем лакокрасочную поверхность и хорошо избавляет от загрязнений практически любой сложности.

10.4 Аэрозоли

Аэрозоли – это микрогетерогенные системы, в которых частицы твердого вещества или капельки жидкости взвешены в газе (условное обозначение: Т/Г или Ж/Г).

По агрегатному состоянию дисперсной фазы аэрозоли подразделяют на туман (Ж/Г); дым, пыль (Т/Г); смог [(Ж+Т)/Г].

По дисперсности аэрозоли делят на туман, дым, пыль.

Как и другие микрогетерогенные системы, аэрозоли могут быть получены из истинных растворов (конденсационные методы) или из грубодисперсных систем (диспергационные методы).

Капельки воды в туманах всегда сферические, а твердые частицы дыма могут иметь разную форму в зависимости от их происхождения. Благодаря очень маленьким размерам частиц дисперсной фазы они имеют развитую поверхность, на которой могут активно протекать адсорбция, горение и другие химические реакции.

Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей обусловлены:

- малой концентрацией частиц дисперсной фазы;
- малой вязкостью дисперсионной среды;
- малой плотностью дисперсионной среды.

В зависимости от размеров частиц дисперсной фазы они могут либо быстро седиментировать (при $r \gg 1$ мкм), либо прилипнуть к стенкам сосуда или слипаться (при $r \ll 0,01$ мкм). Наибольшей устойчивостью обладают частицы промежуточных размеров.

Оптические свойства сходны со свойствами лиозолей, однако рассеяние света аэрозолей выражено значительно сильнее из-за больших различий показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Специфичность электрических свойств аэрозолей состоит в том, что на частицах не возникает ДЭС, заряд частиц носит случайный характер и мал по величине. При сближении частиц не возникает электростатическое отталкивание и происходит быстрая коагуляция.

Разрушение аэрозолей является важной проблемой и осуществляется путем седиментации, коагуляции, пылеулавливания и другими методами.

Практическое применение аэрозолей

Аэрозоли применяются в различных областях техники, в том числе в военной и космической; сельском хозяйстве; здравоохранении; метеорологии; быту и т. д.

В строительстве используются краски-аэрозоли. Популярна краска по металлу при кровельных работах с использованием металлочерепицы или металлопрофиля, поскольку этот материал легко повреждается в процессе всех действий, связанных с транспортировкой, перемещением или монтажом. Работа с кровлей невозможна без обрезки или кройки металлического листа, что вызывает необходимость обработки лишенных покрытия торцов спрей-составами. Кроме покраски металлоконструкций, в строительстве аэрозольные краски используют и для других целей. Например, кованным изделиям (воротам, заборам, скамейкам, перилам или декоративным фонарным столбам) придать определенный вид возможно только с помощью красок-спреев из-за сложности орнамента. К тому же этот вид краски существенно ускоряет процесс.

С помощью баллончиков возможно нанесение не только краски, но и грунтовки, бесцветных и декоративных лаков, что позволяет применять аэрозоли для защиты изделий из дерева и древесностружечных материалов: дверей, окон, мебели. Грунтовка в виде аэрозоли – состав, используемый при отделке помещений. Состав повышает цепкость поверхности, улучшает свойства морозостойкости.

10.5 Порошки

Порошками называются высококонцентрированные дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются твердые частицы, а дисперсионной средой – воздух или другой газ. Условное обозначение: Т/Г.

В порошках частицы дисперсной фазы находятся в контакте друг с другом. Наибольшее распространение имеют порошки с размерами частиц от 1 до 100 мкм. Удельная межфазная поверхность таких порошков меняется в пределах от нескольких м²/г (сажа) до долей м²/г (мелкие пески).

Классификация порошков.

1 По форме частиц: равноосные (имеют примерно одинаковые размеры по трем осям); волокнистые (длина частиц гораздо больше ширины и толщины); плоские (длина и ширина значительно больше толщины).

2 По межчастичному взаимодействию: связнодисперсные (частицы сцеплены между собой, т. е. система обладает некоторой структурой); свободнодисперсные (сопротивление сдвигу обусловлено только трением между частицами).

3 По размерам частиц дисперсной фазы:

- песок ($2 \cdot 10^{-5} \leq d \leq 2 \cdot 10^{-3}$) м;
- пыль ($2 \cdot 10^{-6} \leq d \leq 2 \cdot 10^{-5}$) м;
- пудра ($d < 2 \cdot 10^{-6}$) м.

Порошки, так же как любую другую дисперсную систему, можно получить двумя группами методов:

- 1) со стороны грубодисперсных систем – диспергационными методами;
- 2) со стороны истинных растворов – конденсационными методами.

Выбор метода зависит от природы материала, назначения порошка и экономических факторов. Характерными свойствами порошков являются способность к течению и распылению, флуидизация (переход в состояние, подобное жидкому) и гранулирование.

Практическое применение порошков.

Область распространения порошков необъятна. Это пищевая промышленность (многие продукты пищевых производств выпускаются в виде порошков: мука, крахмал, сахарный песок, сахарная пудра, специи, молотые кофе и какао); химическая (минеральные удобрения, полимеры, красители, ионообменные смолы, флокулянты, химические реактивы для учебных, научно-исследовательских и заводских лабораторий и др.).

Порошки используются в строительных смесях, например, асфальтобетонная смесь. В качестве мелкого заполнителя применяют минеральный порошок. Размер его отдельных зерен колеблется от 0,315 мм и ниже. Тем самым части минерального порошка заполняют все нежелательные пустоты в минеральном остове асфальтобетонной смеси. При его применении снижается водонасыщение готовой продукции, уменьшается коэффициент набухания и увеличивается прочность при сжатии и растяжении уложенного асфальта.

Порошки часто применяют для окраски отливов, примыканий, водосточков, металлочерепицы.

11 МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ И ИХ СВОЙСТВА

Для получения коллоидных систем и изучения их свойств необходимы следующие приборы и реактивы: пробирки и пробки к ним, водяная баня, прибор для получения сероводорода, лупа, 3 бюретки на 10 мл, зеркало, стакан емкостью 50 мл, мел (в порошке), сульфид железа, сероводородная вода, бензол. Растворы: соляной кислоты (2 н; 0,1 н), азотной кислоты (2 н), нитрата серебра (0,001 н), хлорида натрия (0,1 н), гидрофосфата натрия (0,1 н), сульфата натрия (0,1 н; 0,0025 н), карбоната натрия (1%-й), хлорида железа (III) (0,5 н; 0,005 н; насыщ.), сульфата меди (0,5 М), силиката калия (10%-й), тартрата оксосурьмы (III) калия $\text{KSbO}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (0,3%-й), таннина (1%-й), мыла (1%-й спиртовой), желатина (0,5%-й, 0,1 %-й), гексацианоферрата (II) калия (0,1 н; 0,005 н; насыщ.), эозин.

Опыт 1. Получение и стабилизация суспензии мела в воде

Порядок выполнения опыта

Налейте в две пробирки дистиллированной воды до $\frac{1}{2}$ их объема, в одну из них добавьте 1 мл 0,5%-го раствора желатина. Затем внесите в обе пробирки по одному микрошпателью растертого в порошок мела и сильно взболтайте. Поставьте пробирки в штатив и наблюдайте расслаивание суспензии.

Вопросы и задания

- 1 Одинаково ли время расслаивания в обеих пробирках?
- 2 Какую роль играет желатин?
- 3 Что является в данной суспензии дисперсионной фазой и дисперсионной средой?
- 4 Сделайте вывод.

Опыт 2. Получение и стабилизация эмульсии бензола в воде

Порядок выполнения опыта

В две пробирки до $\frac{1}{2}$ их объема налейте воды и в каждую внесите по 8–10 капель бензола. В одну из пробирок добавьте 10 капель 1%-го спиртового раствора мыла. Обе пробирки плотно закройте пробками и сильно встряхните. Мыло образует пленку на поверхности капелек бензола и препятствует их слиянию, а также уменьшает поверхностное натяжение.

Стабилизирующее действие мыла объясняется тем, что его коллоидные частицы R-COONa способны к электролитической диссоциации и при адсорбции на поверхности капелек бензола после отщепления ионов Na^+ приобретают одноименный заряд.

Вопросы и задания

1 Отметьте относительную скорость расслоения эмульсии в обеих пробирках.

2 Сделайте вывод.

Опыт 3. Получение коллоидных растворов

Получение коллоидного раствора серебра восстановлением его из соли.

Порядок выполнения опыта

Налейте в пробирку до $\frac{1}{2}$ ее объема 0,001 н раствор нитрата серебра, добавьте 2 капли свежеприготовленного 1 %-го раствора таннина и одну каплю 1%-го раствора соды. Содержимое пробирки перемешайте стеклянной палочкой и 2–3 мин нагревайте пробирку в водяной бане. Таннин восстанавливает нитрат серебра до свободного серебра, которое остается в растворе в коллоидном состоянии.

Вопросы и задания

1 Отметьте цвет полученного коллоидного раствора (золя) серебра.

2 Сделайте вывод.

Получение коллоидного раствора сульфида сурьмы реакцией обмена.

Порядок выполнения опыта

Налейте в пробирку до $\frac{1}{2}$ объема 0,3%-го раствора тартрата оксосурьмы (III) калия $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и медленно пропустите в него сероводород до образования желто красного золя сульфида сурьмы Sb_2S_3 .

Вопросы и задания

1 Напишите уравнение реакции получения сульфида сурьмы.

2 Составьте формулу мицеллы сульфида сурьмы, учитывая, что на поверхности ее ядра адсорбируются ионы HS^- , получающиеся в результате диссоциации сероводорода.

3 Сделайте вывод.

Получение коллоидного раствора гидроксида железа (III) при гидролизе соли железа.

Порядок выполнения опыта

В стакан емкостью 50 мл налейте 20 мл дистиллированной воды. Поставьте стакан на сетку и нагрейте воду до кипения, после чего горелку отставьте. В приготовленную воду при перемешивании стеклянной палочкой постепенно внесите 30 капель раствора хлорида железа (III). Полученный раствор снова нагрейте и кипятите в течение 1–2 мин. Отметьте цвет образовавшегося золя гидроксида железа. Сохраните стаканчик для опыта 4.

Вопросы и задания

1 Напишите межмолекулярное и ионное уравнения реакции гидролиза хлорида железа (III), протекающей при данных условиях до образования гидроксида железа.

2 Учитывая, что процесс гидролиза обратим и часть хлорида железа остается в растворе, укажите те ионы, которые должны адсорбировать на

поверхности коллоидной частицы гидроксида железа. Каков знак заряда ее гранулы?

3 Сделайте вывод.

Влияние концентрации на получение коллоидных растворов.

Порядок выполнения опыта

В три пробирки налейте: в первую – 10 капель 0,005 н раствора FeCl_3 и 10 капель $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; во вторую – 10 капель 0,1 н раствора FeCl_3 и 10 капель 0,1 н раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; в третью – 10 капель насыщенного раствора FeCl_3 и 10 капель насыщенного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Вопросы и задания

1 Как различается характер получившихся веществ по внешнему виду?

2 Немного геля из третьей пробирки перенесите микрошпательем в чистую пробирку, долейте дистиллированную воду до верха и перемешайте. Что наблюдается?

3 Как влияет концентрация на получение коллоидного раствора?

4 Сделайте вывод.

Опыт 4. Коагуляция коллоидных растворов

Коагуляция золя гидроксида железа (III) электролитами.

Порядок выполнения опыта

Налейте в 3 пробирки до $1/2$ их объема полученный в опыте 3В гидрозоль железа (III). Остаток золя сохранить для опыта 4В. По каплям прибавлять из бюреток 0,1 н растворы: в первую пробирку NaCl , во вторую – Na_2SO_4 , в третью – Na_2HPO_4 . Считать число капель до изменения вида раствора (появление мути или осадка).

Вопросы и задания

1 Как влияет заряд коагулирующего иона на время, проходящее до начала коагуляции?

2 Напишите формулу мицеллы золя гидроксида железа (III).

3 Что называется порогом коагуляции и как он связан коагулирующим ионом?

4 Сделайте вывод.

Взаимная коагуляция зелей.

Порядок выполнения опыта

Налить в пробирку до $2/3$ ее объема сероводородной воды и внести в нее одну каплю раствора сульфата меди. Плотнo закрыть пробирку и взболтать содержимое. Перелить половину коллоидного раствора сульфида меди в другую пробирку и сохранить его для опыта 4В.

Вопросы и задания

1 Отметьте цвет полученного золя сульфида меди. Напишите уравнение реакции образования сульфида меди.

2 Составьте формулу мицеллы сульфида меди, учитывая, что на поверхности коллоидной частицы адсорбируются ионы HS^- , получающиеся в растворе в результате диссоциации сероводорода.

3 В одну из пробирок с золем сульфида меди добавьте такой же объем золя гидроксида железа (III), полученного в опыте 3В. Наблюдать образование осадка продукта взаимной коагуляции золей. Почему произошла коагуляция?

4 Сделайте вывод.

Коагуляция золя при нагревании.

Порядок выполнения опыта

Пробирку с золем сульфида меди, полученным в опыте 4Б, укрепить в штативе и опустить в водяную баню. Через 2–3 мин наблюдать образование осадка сульфида меди.

Вопросы и задания

1 Объясните, почему нагревание способствует коагуляции коллоидных частиц.

2 Сделайте вывод.

Получение геля кремниевой кислоты из золя.

Порядок выполнения опыта

В пробирку с 4–5 каплями концентрированной соляной кислоты (плотность $1,19 \text{ г/см}^3$) внесите 1–2 капли насыщенного раствора силиката натрия. Полученный золь кремниевой кислоты нагрейте слабым пламенем горелки до перехода в гель.

Вопросы и задания

1 Какое значение имеет нагревание?

2 Для каких коллоидов коагуляция приводит к образованию гелей?

3 Сделайте вывод.

Адсорбция при коагуляции.

Порядок выполнения опыта

Внесите в пробирку 10 капель коллоидного раствора гидроксида железа (III), полученного в опыте 3В. Добавьте 5 капель раствора эозина и перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой. Поставьте пробирку в штатив и через 10–15 мин сравните окраску исходного золя с окраской осадка, образовавшегося в пробирке, и с окраской жидкости над осадком.

Вопросы и задания

1 Что лучше адсорбирует эозин? Золь или осадок гидроксида железа (III)? Объяснить причину наблюдаемого явления.

2 Сделайте вывод.

Пептизация осадка гидроксида железа (III).

Порядок выполнения опыта

Внесите в микроколбочку 20 капель раствора хлорида железа (III) и добавьте по каплям раствор аммиака до полного осаждения гидроксида желе-

за. Дайте осадку отстояться, слейте с него раствор и два раза промойте водой, каждый раз перемешивая осадок. К промытому осадку добавьте 2 мл воды, размешайте стеклянной палочкой и полученную массу разделите на 3 пробирки. В первую пробирку добавьте 2–3 капли 0,1 н раствора соляной кислоты, во вторую – 2–3 капли насыщенного раствора хлорида железа (III), а третью пробирку оставьте для сравнения. Перемешайте содержимое всех пробирок и поставьте их в штатив.

Вопросы и задания

- 1 Сравните содержимое пробирок и объясните результаты наблюдения.
- 2 Сделайте вывод.

Опыт 5. Защита коллоида

Защита золя хлорида серебра.

Порядок выполнения опыта

Налейте в две пробирки до $\frac{1}{2}$ их объема 0,001 н раствор нитрата серебра и по одной капле 2 н раствора азотной кислоты. В одну пробирку добавьте 10 капель 0,5%-го коллоидного раствора желатинины, в другую – такой же объем дистиллированной воды. Растворы перемешайте стеклянными палочками. В обе пробирки добавьте по одной капле 0,1 н раствора хлорида натрия и взболтайте.

Вопросы и задания

1 Почему раствор, к которому был добавлен желатин, не помутнел, а появилась только слабая опалесценция?

2 Сделайте вывод.

Защита золя гидроксида железа (III).

Порядок выполнения опыта

Приготовьте в конической колбе емкостью 100 мл около 50 мл коллоидного раствора гидроксида железа (III), как указано в опыте 3В. Остывший гидрозоль налейте пипеткой по 10 мл в четыре пробирки и поставьте пробирки в штатив. Налейте в бюретку 0,0025 н раствор сульфата натрия и добавьте из нее в каждую пробирку по 3 мл. В другую бюретку налейте 0,1 %-й раствор желатинина и добавьте его во все пробирки в количествах, указанных в таблице.

№ пробирки	1	2	3	4
Раствор желатинина, мл	0,2	0,3	0,4	0,5

Перемешайте содержимое каждой пробирки и через 5 мин определите, в какой из пробирок жидкость осталась прозрачной, а в какой слегка помутнела.

Вопросы и задания

- 1 В каком случае желатин проявил свое защитное действие?
- 2 Сделайте вывод.

12 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЯ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III)

Для определения порога коагуляции золя гидроксида железа (III) необходимы следующие приборы и реактивы: колба коническая емкостью 200 мл, 3 бюретки на 50 мл, растворы хлорида железа (III) (2%-й), сульфата натрия (0,00125 М).

Опыт. Получение и стабилизация суспензии мела в воде.

Порогом коагуляции называется минимальная концентрация электролита (в молях на 1 л золя), которая вызывает коагуляцию.

Порядок выполнения опыта

Приготовьте гидрозоль гидроксида железа (III): в коническую колбу на 200 мл налейте 150 мл дистиллированной воды и нагрейте до кипения. В кипящую воду по каплям прибавьте 10 мл 2%-го раствора хлорида железа (III). При этом образуется прозрачный гидрозоль.

Остывший гидрозоль налейте в бюретку на 50 мл. Во вторую бюретку налейте воду, в третью – 0,00125 М раствор сульфата натрия. Приготовьте 2 штатива по 5 пробирок в каждом и напишите на них номера восковым карандашом от 1 до 10. Во все 5 пробирок (№ 1–5) в первом штативе налейте из бюретки по 5 мл приготовленного гидрозоля железа.

В других пяти пробирках (№ 6–10) приготовьте растворы Na_2SO_4 различной концентрации, налейте воду и исходный раствор Na_2SO_4 из бюреток в следующих соотношениях:

№ пробирки	6	7	8	9	10
Вода, мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Раствор Na_2SO_4 , мл	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5

Приготовленные растворы Na_2SO_4 влейте в пробирки с золем в следующем порядке: 1) из пробирки № 6 в пробирку № 1; 2) из пробирки № 7 в пробирку № 2; 3) из пробирки № 8 в пробирку № 3; 4) из пробирки № 9 в пробирку № 4; 5) из пробирки № 10 в пробирку № 5.

Содержимое каждой пробирки перемешайте стеклянной палочкой и оставьте в штативе на 10 мин.

Вопросы и задания

1 Отметьте ту из пробирок, в которой жидкость наименее мутна. Рассчитайте в ней концентрацию Na_2SO_4 (в молях на 1 л воды), т. е. порог коагуляции золя гидроксида железа данным электролитом.

2 Сделайте вывод.

13 ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Дисперсность частиц коллоидного золота равна 10^8 м^{-1} . Принимая частицы золота в виде кубиков, определите, какую поверхность $S_{\text{общ}}$ они могут покрыть, если их плотно уложить в один слой. Масса коллоидных частиц золота 1 г. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$.

Решение

1 Поскольку $S_{\text{уд}} = S_{1,2} / V$, то общая поверхность частиц коллоидного золота равна $S_{1,2} = S_{\text{уд}} \cdot V$.

2 Удельная поверхность кубических частиц: $S_{\text{уд}} = 6D$.

3 Объем золья золота связан с массой золья: $V = m / \rho$.

$$\text{Тогда } S_{1,2} = \frac{6 \cdot D \cdot m}{\rho} = \frac{6 \cdot 10^8 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{19,6 \cdot 10^3} = 30,61 \text{ м}^2.$$

Ответ: частицы золота могут занять поверхность $S_{\text{общ}} = 30,61 \text{ м}^2$.

Пример 2. При конденсации тумана, состоящего из капель кадмия, образовалось $12,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ жидкого кадмия. Поверхностное натяжение при температуре конденсации равно 570 мДж/м^2 . Свободная поверхностная энергия всех капель составляла 53 Дж. Вычислите дисперсность и диаметр капель жидкого кадмия.

Решение

Энергия Гиббса поверхности определяется по уравнению

$$\Delta G = \sigma \cdot S.$$

Связь между удельной поверхностью $S_{\text{уд}}$, поверхностью S , объемом V и дисперсностью D выражается соотношением

$$S_{\text{уд}} = S / V = 6D.$$

Тогда поверхность капель тумана $S = 6D \cdot V$.

Таким образом, $\Delta G = \sigma \cdot S = \sigma \cdot 6D \cdot V$, тогда дисперсность капель

$$D = \frac{\Delta G}{6\sigma \cdot V} = \frac{53}{6 \cdot 570 \cdot 10^3 \cdot 12,5 \cdot 10^{-6}} = 1,24 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}.$$

$$\text{Диаметр капель } d = \frac{1}{D} = \frac{1}{1,24 \cdot 10^6} = 8,1 \cdot 10^{-7} \text{ м}.$$

Ответ: дисперсность жидкого кадмия $D = 1,24 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$, диаметр капель $d = 8,1 \cdot 10^{-7} \text{ м}$.

Пример 3. Порошок диоксида титана имеет удельную поверхность $110 \text{ м}^2/\text{г}$. Считая, что порошок состоит из сферических частиц одного и того же размера, рассчитайте их радиус. Сколько атомов титана и кислорода входят в состав одной наночастицы. Плотность TiO_2 равна $3,6 \text{ г}/\text{см}^3$.

Решение

Возьмем 1 г TiO_2 объемом $(1/36) = 0,28 \text{ см}^3$. Пусть в этом объеме содержится n частиц с радиусом r . Общий объем частиц составляет $0,28 \text{ см}^3$, а общая поверхность – 110 м^2 ($1,1 \cdot 10^6 \text{ см}^2$).

Решив систему уравнений

$$\begin{cases} S = 4\pi \cdot r^2 \cdot n = 1,1 \cdot 10^6 \text{ см}^2; \\ V = (4/3) \pi \cdot r^3 \cdot n = 0,28 \text{ см}^3, \end{cases}$$

находим: $r = 7,6 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 7,6 \text{ нм}$, $n = 1,5 \cdot 10^{17}$. Число формульных единиц TiO_2 (это вещество немолекулярного строения) в 1 г составляет:

$$(1/80) \cdot 6 \cdot 10^{23} = 7,5 \cdot 10^{21}.$$

В составе одной наночастицы содержится $7,5 \cdot 10^{21} / 1,5 \cdot 10^{17} = 50000$ единиц TiO_2 , т. е. 50 тысяч атомов Ti и 100 тысяч атомов O .

Ответ: В составе одной наночастицы содержится 50 тысяч атомов Ti и 100 тысяч атомов O .

Пример 4. Вычислите поверхностное натяжение воды по методу поднятия жидкости в капилляре, если при опускании капилляра в воду она поднялась на $22,5 \text{ мм}$. Радиус капилляра был предварительно определен по длине и весу столбика ртути, затянутой в капилляр на высоту $7,3 \text{ см}$. Масса ртути составляет $1,395 \text{ г}$, плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Решение:

1 Найдем радиус капилляра. Объем капилляра (цилиндра)

$$V = \pi r^2 h.$$

С другой стороны,

$$V = m / \rho.$$

Получаем $\pi r^2 h = m / \rho$.

Отсюда находим радиус капилляра:

$$r = \sqrt{\frac{m}{\rho \pi h}} = \sqrt{\frac{1,395 \cdot 10^{-3}}{13,56 \cdot 10^{-3} \cdot 3,14 \cdot 7,3 \cdot 10^{-2}}} = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}.$$

2 Вычислим поверхностное натяжение воды:

$$\sigma = \frac{h\rho g r}{2} = \frac{20,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} \cdot 9,8 \cdot 6,7 \cdot 10^{-4}}{2} = 0,0739 \text{ кг/с}^2 =$$

$$= 0,0739 \text{ Н/м} = 73,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

Ответ: поверхностное натяжение воды $\sigma = 73,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

Пример 5. Как изменится интенсивность рассеянного света, если фруктовый сок, являющийся дисперсной системой, подвергнуть воздействию света длиной волны $\lambda_1 = 530 \text{ нм}$ и $\lambda_2 = 780 \text{ нм}$?

Решение:

Для двух видов волн интенсивность рассеянного света определим по формуле

$$I_P = \frac{k}{\lambda^4}.$$

$$\frac{I_{P_1}}{I_{P_2}} = \frac{k \lambda_2^4}{\lambda_1^4 k} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^4 = \left(\frac{780}{530}\right)^4 = 4,69.$$

Ответ: при увеличении длины падающего света с 530 до 780 нм интенсивность рассеянного света снижается в 4,69 раза.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

- 1 В чем состоят характерные особенности дисперсных систем?
- 2 Что называется адсорбцией? Чем она обусловлена?
- 3 Какие вещества называются поверхностно-активными, поверхностно-инактивными?
- 4 Как зависит поверхностное натяжение от концентрации ПАВ в растворе?
- 5 В чем заключается правило Дюкло – Траубе?
- 6 Предельная адсорбция пропионовой кислоты равна $4,18 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$. Рассчитайте значение константы B в уравнении Шишковского при стандартной температуре. В чем состоят особенности адсорбции газов и паров на твердых поверхностях?
- 7 В чем состоит сущность потенциальной теории Поляни?
- 8 Сформулируйте правило Панета – Фаянса.
- 9 В чем состоит сущность ионообменной адсорбции? Какое состояние называется ионообменным равновесием? Какая величина его характеризует?
- 10 Как можно классифицировать методы получения коллоидных растворов?
- 11 Каково строение двойного электрического слоя?
- 12 Какие вы знаете электрокинетические явления? В чем состоит сущность каждого из них? Каково строение мицеллы лиофобного золь?
- 13 Напишите формулы мицелл следующих золь:
 - а) золь карбоната бария BaCO_3 , стабилизированного хлоридом бария;
 - б) золь сульфида свинца PbS , стабилизированного сульфидом натрия;

- в) золь бромида серебра AgBr , стабилизированного нитратом серебра;
- г) золь гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, стабилизированного $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$;
- д) золь хлорида свинца PbCl_2 , стабилизированного хлоридом калия;
- е) золь сульфата бария BaSO_4 , стабилизированного сульфатом калия.

14 Как изменится строение ДЭС и величина дзета-потенциала, если к золю хлорида свинца PbCl_2 , стабилизированного хлоридом калия, прибавить:

- а) нитрат натрия;
- б) эквивалентное количество $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
- в) избыток $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
- г) иодид натрия;
- д) избыток $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

15 Золь ртути состоит из шариков диаметром $1 \cdot 10^{-8}$. Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из 1 г ртути? Плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

16 Как измениться реакционная способность и растворимость порошкообразного сульфида серебра, если средний размер частиц составит 1 мкм; 10 нм при температуре 298 К? Поверхностное натяжение составляет 2,21 Дж/м².

17 Вычислите поверхностное натяжение глицерина, если в стеклянном капилляре с радиусом $0,4 \cdot 10^{-3}$ м он поднимается на высоту $27 \cdot 10^{-3}$ м. Плотность глицерина равна $1,26 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Краевой угол смачивания равен нулю.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1 **Гельфман, М. И.** Коллоидная химия : учеб. / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. – 5-е изд., стер. – СПб. : Лань, 2010. – 336 с.

2 **Фролов, Ю. Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. / Ю. Г. Фролов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1988. – 464 с.

3 **Васильева, З. Г.** Лабораторные работы по общей и неорганической химии : учеб. пособие / З. Г. Васильева, А. А. Грановская, А. А. Таперова. – М. : Химия, 1979. – 336 с.

4 **Малахова, А. Я.** Практикум по физической и коллоидной химии : учеб. пособие / А. Я. Малахова. – Минск : Выш. шк., 1974. – 336 с.

5 Коллоидная химия: примеры и задачи / В. Ф. Марков [и др.] ; науч. ред. В. Ф. Маркова. – Екатеринбург : УрФУ, 2015. – 188 с.

6 **Волков, В. А.** Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. / В. А. Волков. – 2-е изд., испр. – СПб. : Лань, 2015. – 672 с.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	3
2 ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ	6
2.1 Поверхностное натяжение	6
2.2 Адсорбция. Общие положения, классификация	7
2.3 Адсорбция на границе «жидкий раствор – газ»	8
2.3.1 Уравнение адсорбции Гиббса.....	9
2.3.2 Поверхностная активность. Правило Дюкло – Траубе.....	10
2.3.3 Ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое	10
2.3.4 Уравнение Шишковского.....	11
2.3.5 Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра	11
2.4 Адсорбция газов и паров.....	13
2.4.1 Особенности адсорбции газа или пара на твердом адсорбенте.....	13
2.4.2 Теория полимолекулярной адсорбции.....	15
2.4.3 Капиллярная конденсация.....	16
2.4.4 Зависимость адсорбции газов от свойств адсорбента.....	17
2.4.5 Зависимость адсорбции от свойств газа.....	19
2.4.6 Практическое применение адсорбции газов.....	19
2.5 Адсорбция растворенного в жидкости вещества на твердом адсорбенте.....	20
2.5.1 Молекулярная адсорбция из растворов	20
2.5.2 Ионная адсорбция из растворов.....	23
2.5.3 Ионообменная адсорбция.....	24
2.5.4 Смачивание.....	26
2.5.5 Адгезия.....	27
3 КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ (ЛИОФОБНЫЕ ЗОЛИ).....	29
3.1 Методы получения лиофобных золей	29
3.1.1 Диспергационные методы	29
3.1.2 Конденсационные методы.....	31
3.1.3 Пептизация	32
3.2 Строение коллоидных мицелл.....	32
3.3 Методы очистки коллоидных растворов.....	36
3.3.1 Диализ.....	36
3.3.2 Электродиализ.....	36
3.3.3 Ультрафильтрация.....	37
3.3.4 Обратный осмос.....	38
4 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ.....	39
4.1 Рассеяние света.....	39
4.2 Поглощение света и окраска золей.....	42
4.3 Оптические методы исследования коллоидных растворов.....	43
5 ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ.....	45
5.1 Электрокинетические явления в гидрофобных золях.....	45

5.2 Пути образования ДЭС.....	48
5.3 Строение двойного электрического слоя.....	49
5.4. Факторы, от которых зависит дзета-потенциал.....	51
5.4.1 Влияние электролитов.....	51
5.4.2 Влияние pH.....	53
5.4.3 Влияние концентрации золя.....	53
5.4.4 Влияние температуры.....	54
5.4.5 Влияние природы дисперсионной среды.....	54
6 МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ..	54
7 УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ. КОАГУЛЯЦИЯ.....	56
7.1 Седиментационная устойчивость дисперсных систем.....	57
7.2 Агрегативная устойчивость коллоидных растворов. Коагуляция.....	58
7.3 Кинетика коагуляции электролитами.....	60
7.4 Факторы устойчивости лиофобных зольей.....	60
7.5 Виды коагуляции электролитами.....	61
7.6 Защита коллоидных частиц.....	63
7.7 Сенсибилизация.....	63
7.8 Гетерокоагуляция и гетероадагуляция.....	64
8 СТРУКТУРИРОВАННЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.....	64
8.1 Коагуляционные структуры.....	65
8.2 Конденсационно-кристаллизационные структуры.....	67
9 ЛИОФИЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ.....	68
9.1 Коллоидные поверхностно-активные вещества.....	68
9.1.1 Классификация коллоидных ПАВ.....	69
9.1.2 Свойства водных растворов ПАВ.....	70
9.1.3 Солюбилизация.....	72
9.1.4 Применение коллоидных ПАВ.....	72
9.2 Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС).....	73
9.2.1 Классификация ВМС.....	73
9.2.2 Основные особенности строения полимеров.....	74
9.2.3 Свойства растворов ВМС.....	75
9.2.4 Полиэлектролиты.....	76
10 МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ.....	77
10.1 Суспензии.....	77
10.2 Эмульсии.....	79
10.3 Пены.....	82
10.4 Аэрозоли.....	84
10.5 Порошки.....	85
11 МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ И ИХ СВОЙСТВА.....	87
12 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЯ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III)...	92
13 ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ.....	93
Контрольные вопросы и задачи.....	95
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	96

Учебное издание

ЛАШКИНА Елена Витальевна

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Учебно-методическое пособие

Редактор *Я. В. Войтеховская*

Технический редактор *В. Н. Кучерова*

Корректор *Я. А. Васькевич*

Подписано в печать 01.12.2022 г. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать на ризографе.
Усл. печ. л. 5,81. Уч.-изд. л. 5,82. Тираж 100 экз.
Зак. № 2612. Изд. № 10.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Белорусский государственный университет транспорта.
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/361 от 13.06.2014.
№ 2/104 от 01.04.2014.
№ 3/1583 от 14.11.2017.
Ул. Кирова, 34, 246653, Гомель