

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Северо-Осетинский государственный университет  
имени Коста Левановича Хетагурова»**

**О.В. НЕЁЛОВА**

**КРАТКИЙ КУРС**

**ЛЕКЦИЙ ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

**для студентов направления подготовки**

**19.03.02 Продукты питания из растительного сырья**

**Профиль: Технология хлеба, кондитерских и макаронных изделий**

**Профиль: Технология бродильных производств и виноделие**

**19.03.03 Продукты питания животного происхождения**

**Квалификация (степень) выпускника – бакалавр**

**Форма обучения - очная**

**Владикавказ 2019**

Учебное пособие «Краткий курс лекций по коллоидной химии» составлено в соответствии с Федеральными государственными образовательными стандартами по направлениям 19.03.02 Продукты питания из растительного сырья и 19.03.03 Продукты питания животного происхождения в соответствии с учебными планами подготовки бакалавра, утвержденными Ученым советом ФГБОУ ВО «СОГУ» от 28.05.2019 г., протокол № 10.

Составитель: доцент кафедры общей и неорганической химии, к.х.н. Неёлова О.В.

Пособие предназначено для студентов 2-ых курсов направлений бакалавриата 19.03.02 Продукты питания из растительного сырья и 19.03.03 Продукты питания животного происхождения для подготовки обучающихся к лабораторным работам по дисциплине «Физическая и коллоидная химия», выполнению самостоятельной работы и подготовки к рубежным аттестациям и экзамену (зачету) по дисциплине.

Учебное пособие обсуждено и утверждено на заседании кафедры общей и неорганической химии (протокол № 15/18-19 от «28» июня 2019 г.).

Зав. кафедрой \_\_\_\_\_ Кубалова Л.М.

Одобрено советом факультета химии, биологии и биотехнологии  
(протокол № 12/18-19 от «01» июля 2019 г.)

Председатель \_\_\_\_\_ Агаева Ф.А.

# Лекция №1

## Тема: Основные понятия в коллоидной химии. Классификация дисперсных систем

### ПЛАН

1. Основные цели и задачи коллоидной химии.
2. Признаки объектов коллоидной химии.
3. Значение коллоидной химии.
4. Классификация дисперсных систем (ДС).
  - 4.1. Классификация ДС по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.
  - 4.2. Классификация ДС по кинетическим свойствам дисперсной фазы.
  - 4.3. Классификация ДС по дисперсности.
  - 4.4. Классификация ДС по взаимодействию частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой.

### 1. Основные цели и задачи коллоидной химии

Коллоидная химия — это наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах. В настоящее время название этой науки не соответствует содержанию (греч. kolla — клей).

К поверхностным явлениям относятся процессы, происходящие на границе раздела фаз, в межфазном поверхностном слое и возникающие в результате взаимодействия сопряженных фаз.

Фаза — часть системы одного состава, одинаковых физических свойств, отделенная от других частей поверхностью раздела.

Поверхностные явления проявляются сильнее всего в телах с высокоразвитой поверхностью, которая придает им новые важные свойства. К таким телам относятся поверхностные слои, пленки, мелкие частицы, которые в совокупности со средой образуют дисперсные системы.

Дисперсные системы — это гетерогенные системы, состоящие из двух или более фаз.

Дисперсная система состоит из дисперсной фазы и дисперсионной среды. Сплошная фаза называется дисперсионной средой, а другая — раздробленная фаза распределена в первой фазе и называется дисперсионной фазой.

Таким образом, объектом изучения коллоидной химии являются дисперсные системы, в которых проявляются многообразные поверхностные явления.

Большинство окружающих нас реальных тел являются дисперсными системами: почва, тела растительного и животного мира, облака и туманы, продукты питания, строительные материалы, металлы и сплавы, полимеры, бумага, кожа, ткани. Особые свойства всех этих тел изучает коллоидная химия.

Коллоидная химия завершает общехимическое образование, имея в качестве объекта исследования в основном реальные вещества и материалы.

## 2. Признаки объектов коллоидной химии

Для объектов коллоидной химии характерны два признака: **гетерогенность и дисперсность**. Эти признаки были выделены одним из основоположников отечественной коллоидной химии Н.П. Песковым в начале 30-х годов 20 века.

Выделение этих признаков полностью соответствует современному представлению об объектах коллоидной химии.

Гетерогенность или многофазность — указывает на наличие межфазной поверхности, поверхностного слоя. Это универсальный признак, т.к. любая многофазная система может быть объектом коллоидной химии.

Дисперсность или раздробленность — определяется размерами тела по трем его применениям.

Если принять за величину **a** — поперечный размер частиц, то дисперсность **D** будет равна:

$$D = \frac{1}{a}$$

Для частиц сферической формы **a** — это диаметр частицы; для частиц в форме куба **a** — ребро куба.

Широко применяется еще одна характеристика раздробленности — удельная поверхность  $S_{уд}$ .

Удельная поверхность — это отношение межфазной поверхности к объему тела:

$$S_{уд} = \frac{S}{V}$$

Все три величины: **a**, **D** и  $S_{уд}$  связаны между собой. С уменьшением размера **a** увеличивается дисперсность **D** и удельная поверхность  $S_{уд}$ .

Дисперсность — важнейший признак объектов коллоидной химии. С ростом дисперсности возрастает роль поверхностных явлений в системе. Однако, дисперсность без гетерогенности не может определить принадлежность объекта к коллоидной химии. Например, истинные растворы не являются объектом коллоидной химии, хотя представляют дисперсию растворенного вещества в растворителе.

Дисперсность – это **количественная характеристика** объекта коллоидной химии, а гетерогенность указывает на **качественную** характеристику объекта, т.е. на его отличительные особенности.

Если существует гетерогенность, то существует и дисперсность, которая может быть большой или малой, но в любом случае объект будет принадлежать коллоидной химии.

Все тела имеют поверхность, происходящие процессы на которой рассматриваются в коллоидной химии. В этом и состоит всеобъемлющий фундаментальный и общенаучный характер этой науки.

### **3. Значение коллоидной науки**

Практически все вещества и материалы, с которыми мы встречаемся в нашей повседневной жизни, представляют объекты коллоидной химии. Поэтому говорят об универсальности гетерогенно-дисперсного состояния.

Такое состояние рассматривается как необходимая ступень в строении материалов, следующая за атомами и молекулами. Молекулы группируются первоначально в ассоциаты, агрегаты, образуя дисперсную фазу, которая в свою очередь создает структуру тела.

Т.к. объектами коллоидной химии являются окружающие нас реальные тела, то это обуславливает многообразие проблем, которые решает эта наука, а также их приложений.

Представления коллоидной химии используются в астрономии, метеорологии, почвоведении, биологии, агрохимии, материаловедении и др. Коллоидно-химические методы применяются в большинстве отраслей промышленности: пищевой, фармацевтической, кожевенной, текстильной, в производстве искусственного волокна, пластических масс, мыловарении, строительных материалов и др.

Коллоидная химия является также теоретической основой получения новых материалов с заданными свойствами: сплавов, керамики, сорбентов и катализаторов, лакокрасочных материалов, полимеров, моющих средств, пищевых продуктов, лекарственных веществ и т.д.

Коллоидная химия сравнительно молодая наука — ей немногим более 100 лет. Понятие «коллоид» зародилось в 60-е годы прошлого столетия, его ввел английский ученый Томас Грэм. Грэмом были обобщены выполненные до него исследования и сформированы основные представления о коллоидных системах. Грэм разработал методы получения веществ в коллоидном состоянии и показал, что нерастворимые вещества при определенных условиях могут быть переведены в состояние раствора, т.е. золь по внешним признакам почти не отличающегося от истинных растворов. Грэм разделил вещества на «коллоиды» и «кристаллоиды». Он видел в коллоидах особый класс веществ.

В начале XX века профессор Санкт-Петербургского горного института П.П. Веймарн показал, что не существует «особого мира коллоидов». Одно и то же вещество в зависимости от условий, растворителя

может быть как «кристаллоидом», так и «коллоидом». Было введено понятие о коллоидном состоянии вещества.

Огромная заслуга в формировании современных представлений об объектах коллоидной химии принадлежит Н.П. Пескову.

#### 4. Классификация дисперсных систем

##### 4.1. Классификация ДС по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды. Три агрегатных состояния (Т, Ж, Г) позволяют выделить 9 типов дисперсных систем (таблица).

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Дисперсная система	Название системы, примеры
Т	Т	Т/Т	Твердые гетерогенные системы: минералы, сплавы, бетон, композиционные материалы.
	Ж	Ж/Т	Капиллярные системы: жидкость в пористых телах, адсорбенты в растворах, почвы, грунты.
	Г	Г/Т	Пористые тела: адсорбенты и катализаторы в газах, хлеб, пористый шоколад, пемза.
Ж	Т	Т/Ж	Суспензии и золи: пульпы, взвеси, пасты, илы.
	Ж	Ж/Ж	Эмульсии: нефть, кремы, молоко.
	Г	Г/Ж	Газовые эмульсии и пены: флотационные, противопожарные, мыльные пены.
Г	Т	Т/Г	Аэрозоли (пыли, дымы), порошки
	Ж	Ж/Г	Аэрозоли: туманы, облака.
	Г	Г/Г	Коллоидные системы отсутствуют за исключением слоя земной атмосферы.

##### 4.2. Классификация ДС по кинетическим свойствам дисперсной фазы

Все дисперсионные системы по кинетическим свойствам дисперсной фазы можно разделить на два класса:

1. Свободнодисперсные системы – дисперсная фаза подвижна.
2. Связнодисперсные системы – системы с твердой дисперсионной средой, в которой частицы дисперсной фазы не могут свободно передвигаться.

### 4.3. Классификация ДС по дисперсности

**Свободнодисперсные системы** по дисперсности делят на:

1. Ультрамикрогетерогенные – размер частиц лежит в пределах от  $10^{-7}$  до  $10^{-5}$  см (или от 1 до 100 нм).
2. Микрогетерогенные – размер частиц от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  см (или от 0,1 до 10 мкм).
3. Грубодисперсные – размер частиц более  $10^{-3}$  см (или >10 мкм).

Ультрамикрогетерогенные системы называют истинно коллоидными или золями.

Золи могут быть жидкими – лиозоли и газообразные – аэрозоли.

К микрогетерогенным системам относятся суспензии (Т/Ж), эмульсии (Ж/Ж), пены (Г/Ж), порошки (Т/Г).

Из грубодисперсных систем наиболее распространены системы Т/Г – песок, щебень и др.

**Связнодисперсные системы**, а точнее пористые тела, классифицируют по размеру пор:

1. Микропористые (размер пор до 2 нм).
2. Переходнопористые (размер пор от 2 до 200 нм).
3. Макропористые (размер пор более 200 нм).

Системы Т/Т часто классифицируют по дисперсности так же, как и свободнодисперсные системы.

### 4.4. Классификация ДС по взаимодействию частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой

Эта классификация пригодна только для систем с жидкой дисперсной средой.

Первоначально Зигмонди (австрийский химик, нобелевский лауреат) предложил классифицировать лиозоли по способности сухого остатка, полученного в результате осторожного выпаривания жидкости, растворяться в чистой дисперсионной среде.

**Системы, сухой остаток которых не способен самопроизвольно диспергироваться в дисперсионной среде, называли необратимыми.**

**Обратимыми системами называли системы, сухой остаток которых при контакте со средой обычно сначала набухает, а затем самопроизвольно растворяется и снова образует коллоидную систему.**

Немецкий физико-химик Фрейндлих высказал мнение, что обратимость и необратимость коллоидной системы определяется взаимодействием частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой.

В обратимых коллоидах дисперсная фаза молекулярно взаимодействует с дисперсионной средой и поэтому способна в ней

растворяться. Такие системы Фрейншлих назвал лиофильными. Примеры: золь крахмала, золь желатина.

В необратимых коллоидах дисперсная фаза не способна взаимодействовать с дисперсионной средой и растворяться в ней. Такие системы Фрейншлих назвал лиофобными. Примеры: золь серы в воде, золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , золь  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , золь  $\text{AgI}$ .



# Лекция №2

## Тема: Поверхностное натяжение и поверхностная энергия

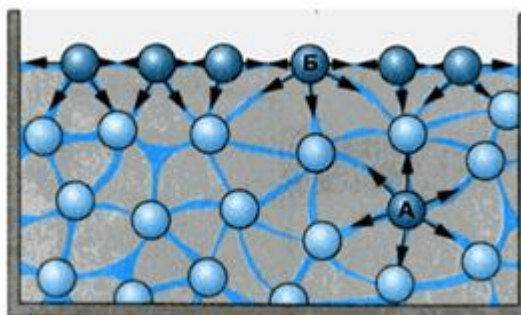
### ПЛАН

1. Природа поверхностной энергии.
2. Термодинамические основы поверхностных явлений.
3. Внутренняя удельная поверхностная энергия.
4. Механизм процессов самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии и формирования поверхностного слоя.

### 1. Природа поверхностной энергии.

Роль поверхностных явлений в дисперсных системах исключительно велика. Поверхностные явления – это явления, происходящие на границе раздела фаз, т.е. на межфазной поверхности. Мы будем рассматривать два вида поверхностных явлений: **Ж - Г** и **Т - Г**.

Поверхностные явления выражаются в том, что состояние находящихся в поверхностном слое молекул иное по сравнению с молекулами, находящимися в объеме тела. Молекулы в объеме тела равномерно окружены такими же молекулами.



Молекулы **А** и **Б** какой-либо жидкости неравноценны. Молекула **А** со всех сторон окружена такими же молекулами, которые связаны между собой силами межмолекулярного притяжения, равнодействующая их равна нулю.

В другом положении находится молекула **Б**. Силы притяжения, действующие со стороны молекул жидкости, не уравновешиваются силами,

действующими на частицу вне жидкости, в результате чего равнодействующая этих сил направлена в сторону жидкости, т.е. молекула стремится втянуться в жидкость. И в таком положении находятся все молекулы, образующие поверхностный слой жидкости. А внутри жидкости возникает внутреннее давление, направленное к ее поверхностному слою.

Наличие на поверхности жидкости молекул, не уравновешенных межмолекулярными силами, создает в поверхностном слое свободную поверхностную энергию.

На поверхности жидкости как бы образуется «пленка», обладающая «поверхностным натяжением».

Внутреннее давление втягивает молекулы, расположенные на поверхности жидкости, внутрь и тем самым стремится уменьшить поверхность до минимальной при данных условиях.

**Сила**, действующая на единицу длины границы раздела и обуславливающая сокращение поверхности жидкости, называется силой поверхностного натяжения или просто **поверхностным натяжением**.

Кроме того, поверхностное натяжение можно рассматривать и как **работу** (в Дж), необходимую для увеличения поверхности жидкости на  $1 \text{ м}^2$ , т.е. как свободную энергию поверхности.

В зависимости от того или иного определения поверхностное натяжение измеряется или в ньютонах на метр (Н/м) или в джоулях на  $\text{м}^2$  (Дж/м<sup>2</sup>). Оба измерения численно совпадают в случае однокомпонентной жидкости. Обозначается поверхностное натяжение символом  $\sigma$  (сигма).

Таким образом, поверхностное натяжение является мерой поверхностной энергии.

## 2. Термодинамические основы поверхностных явлений.

Термодинамическое определение поверхностного натяжения вытекает из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \phi dq, \text{ где}$$

$G$  — энергия Гиббса,

$S$  — энтропия,

$V$  — объем,

$p$  — давление,

$\Sigma$  — поверхностное натяжение,

$S$  — площадь поверхности,

$\mu_i$  — химический потенциал компонента  $i$ ,

$n_i$  — число молей компонента  $i$ ,

$\phi$  — электрический потенциал,

$q$  — кол-во электричества.

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  - изменение изобарно-изотермического потенциала.

$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S$  - изменение изохорно-изотермического потенциала.

Если состав равновесных фаз постоянен, то частная производная энергии Гиббса по площади раздела фаз при постоянных температуре и давлении представляет собой поверхностное натяжение  $\sigma$ . Его можно также определить как частную производную энергии Гельмгольца, внутренней энергии и энтальпии по площади поверхности раздела фаз:

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

где  $F$  — энергия Гельмгольца,  
 $G$  — энергия Гиббса,  
 $H$  — энтальпия,  
 $U$  — внутренняя энергия,  
 $S$  — энтропия,  
 $T$  — температура,  
 $p$  — давление,  
 $C_i$  — концентрация веществ,  
 $s$  — площадь раздела фаз.

Таким образом, поверхностное натяжение есть частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при постоянных соответствующих параметрах. Наиболее часто  $\sigma$  выражают через производную от энергии Гиббса, т.к. условия  $p$  и  $T = \text{const}$  легко осуществимы экспериментально. А т.к.  $\sigma$  относится к характеристикам конденсированных систем, то можно пользоваться с небольшой погрешностью и производной от энергии Гельмгольца (изменение объема от давления для жидкостей мало).

Изменение энергии Гиббса поверхности можно представить через энергию Гиббса, приходящуюся на единицу площади поверхности  $G_s$ , т.е.

$$G = G_s \cdot s \quad \text{или} \\ dG = d(G_s \cdot s)$$

Тогда:

$$\sigma = \frac{\partial G}{\partial s} = G_s + s \left( \frac{\partial G_s}{\partial s} \right).$$

Термодинамические потенциалы единицы поверхности не меняются с изменением площади поверхности для индивидуальных веществ, для которых  $\frac{\partial G_s}{\partial s} = 0$ . Поэтому для них энергия Гиббса поверхности линейно связана с площадью поверхности вплоть до очень больших удельных поверхностей.

Это значит, что поверхностное натяжение индивидуальных веществ является в то же время удельной энергией Гиббса поверхности.

У растворов же  $G_s$  зависит от удельной поверхности, т.к. меняется состав поверхностного слоя, и поэтому  $G_s$  не может быть равна  $\sigma$ .

Если  $\sigma$  рассматривать как работу, расходуемую на разрыв межмолекулярных связей, то можно считать, что чем сильнее межмолекулярные связи в данном теле, тем больше его поверхностное натяжение на границе с газовой фазой.

Поэтому  $\sigma$  меньше у неполярных жидкостей, имеющие слабые межмолекулярные связи, и больше у полярных жидкостей.

$\sigma$  больше также у веществ, имеющих водородные связи, например  $H_2O$ . У твердых тел значение  $\sigma$  больше, чем у жидких. Измерение энергии и силы разрыва межмолекулярных связей лежит в основе многих методов определения поверхностного натяжения тел: метод отрыва капель; метод отрыва кольца; метод отрыва пластинки. Эти методы предполагают разрыв жидкости по определенному сечению.

Определения  $\sigma$  для твердых тел представляет значительно более трудную задачу, и методы менее точны, чем для жидкостей.

### 3. Внутренняя удельная поверхностная энергия

Практически вся поверхностная энергия сосредоточена в поверхностном слое толщиной в несколько молекул, поэтому все связанные с нею соотношения можно относить только к поверхностному слою.

В соответствии с известным термодинамическим соотношением изменение энтальпии поверхности (ее избыток) выражается уравнением

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S \quad (1)$$

Аналогичным выражением характеризуется изменение внутренней энергии поверхности конденсированных систем:

$$\Delta U_s = \Delta G_s + T \Delta S_s, \quad (2)$$

где индекс  $s$  означает приведение потенциалов к единице поверхности.

В соответствии со вторым началом термодинамики изменение энтропии равно:

$$\Delta S_s = Q_s / T, \quad (3)$$

где  $Q_s$  – теплота образования единицы поверхности.

Учитывая, что  $\Delta G_s = \sigma$ , получим выражение  $\Delta U_s$  — изменение внутренней энергии поверхности:

$$\Delta U_s = \sigma + Q_s. \quad (4)$$

Для индивидуальных веществ  $Q_s$  всегда положительна, т.к. при образовании поверхности теплота поглощается. Следовательно, внутренняя поверхностная энергия единицы поверхности больше поверхностной энергии Гиббса на теплоту образования единицы поверхности. Поэтому ее обычно называют полной поверхностной энергией.

Если все параметры, кроме температуры, постоянны, то из объединения уравнения I и II начал термодинамики имеем:

$$dG_s = -S_s \cdot dT.$$

$$\text{или } \left( \frac{\partial G_s}{\partial s} \right)_P = -S_s = -\frac{Q_s}{T}. \quad (5)$$

$$Q_s = -T \cdot \left( \frac{\partial G_s}{\partial s} \right)_P.$$

Подставляя это выражение в уравнение (4) получим:

$$Q_s = -T \cdot \left( \frac{\partial G_s}{\partial s} \right)_P \quad \Delta U_s = \sigma - T \cdot \left( \frac{\partial \sigma_s}{\partial s} \right)_P \quad - \text{уравнение Гиббса-}$$

Гельмгольца.

Это уравнение связывает полную поверхностную энергию с энергией Гиббса (поверхностным натяжением).

Из этого уравнения следует, что для определения энергии необходимо знать зависимость  $\sigma$  от  $T$ .

Для индивидуальных веществ  $Q_s$  всегда положительна, а это значит, что температурный коэффициент поверхностного натяжения отрицателен:

$$\left( \frac{\partial G_s}{\partial s} \right)_P = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial s} \right)_P < 0$$

Поэтому  $\sigma$  индивидуальных веществ на границе с газом снижается с повышением температуры.

Для большинства неполярных жидкостей эта зависимость линейная и в первом приближении может быть аппроксимирована простым соотношением:

$$\sigma_t = \sigma_0 - a \cdot \Delta T, \text{ откуда } a = -\frac{\partial \sigma}{\partial T}$$

где  $\sigma_t$  – поверхностное натяжение при данной  $T$ ,

$\sigma_0$  – поверхностное натяжение при стандартной  $T$ ,

$\Delta T$  – разность между данной и стандартной  $T$ ,

$a$  – постоянная, равная температурному коэффициенту с обратным знаком.

Для большинства жидкостей, особенно неполярных,  $\Delta U_s$  почти не зависит от температуры. В свою очередь т.к.  $\Delta U_s = \sigma + Q_s$ , то  $Q_s$  с ростом температуры увеличивается. Эти закономерности действительны до критической температуры (жидкость переходит в пар), в точке  $T_{кр}$  исчезает поверхность и снижаются ее энергетические параметры.

#### **4. Механизм процессов самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии и формирования поверхностного слоя**

Равновесие в гетерогенных системах возможно только при условии положительной энергии Гиббса образования поверхности.

Атомы или молекулы жидкости или твердого тела, находящиеся на поверхности, обладают большей энергией, чем внутри этих фаз. Поэтому поверхностную энергию рассматривают как избыток энергии, приходящийся на единицу поверхности. Атомы или молекулы поверхностного слоя как бы

находится на полпути перехода в пар. Они появляются на поверхности в результате разрыва определенных связей, поэтому и обладают большей потенциальной энергией. Увеличение поверхности приводит к возрастанию числа молекул или атомов на поверхности и сопровождается затратой работы на разрыв межмолекулярных связей.

Поэтому обратный процесс уменьшения поверхности должен проходить самопроизвольно и сопровождаться уменьшением энергии Гиббса поверхностного слоя.

т.к.  $G_s = \sigma \cdot s$ , то поверхностная энергия может уменьшаться как за счет сокращения поверхности, так и за счет уменьшения  $\sigma$ .

1. Поверхность может самопроизвольно уменьшаться при изменении формы тела. Например, жидкость в условиях невесомости принимает сферическую форму. Если анилин по каплям внести в теплую воду, то можно наблюдать, что капля анилина имеет сферическую форму. Сферическая форма планет результат действия поверхностной энергии, обусловленный взаимным притяжением частиц составляющих эти планеты. (При одинаковом объеме поверхность сферы минимальна).

2. Мелко раздробленные твердые и жидкие тела, обладающие большим избытком поверхностной энергии, стремясь уменьшить ее, самопроизвольно агрегируют (слипаются). Это процесс **коагуляции**.

3. Стремление поверхности уменьшить свою энергию обуславливает и стремление к снижению  $\sigma$ . Твердые тела могут уменьшать свою поверхностную энергию благодаря **адсорбции** других веществ. Об этом явлении мы будем еще говорить.

4. Жидкости же, стремясь уменьшить  $\sigma$ , ориентируют определенным образом молекулы поверхностного слоя. Это характерно для несимметричных молекул: в сторону газовой фазы обращена та часть молекулы, которая обеспечивает меньше  $\sigma$ .

Их поверхностная энергия примерно одинакова  $\approx 50 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>, т.к. на поверхности находятся углеводородные радикалы, а функциональная группа обращена внутрь жидкости.

Таким образом, структура поверхностного слоя формируется в результате самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии.

## Лекция №3

### Тема: АДСОРБЦИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

#### ПЛАН

1. Адсорбция как поверхностное явление.
2. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса. Гиббсовская адсорбция.
3. Поверхностная активность. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества.

#### 1. Адсорбция как поверхностное явление

К явлениям, происходящим вследствие стремления к самопроизвольному снижению поверхностного натяжения, относится адсорбция.

Адсорбция – это процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой.

Адсорбция может наблюдаться в многокомпонентных системах, и при перераспределении компонентов в поверхностный слой будет переходить тот компонент, который сильнее уменьшает  $\sigma$ .

В однокомпонентной системе при формировании поверхностного слоя происходит изменение его структуры, которое часто называют автоадсорбцией.

Кроме того, адсорбция может быть результатом химического взаимодействия компонента с поверхностью вещества (хемосорбция).

Принято более плотную фазу, т.е. вещество на поверхности которого происходит адсорбция называть адсорбентом. Адсорбент может быть твердым и жидким.

Вещество, которое перераспределяется и поэтому обычно находится в газообразной или жидкой фазе, называется адсорбатом.

Таким образом, адсорбат адсорбируется на поверхности адсорбента.

Обратный процесс перехода вещества из поверхностного слоя в объемную фазу называют десорбцией:

В зависимости от агрегатного состояния фаз различают:

- адсорбцию газов на твердых адсорбентах;
- адсорбцию растворенных веществ на границах твердое тело – жидкость и жидкость – жидкость (Т-Ж, Ж-Ж);
- адсорбцию на границе жидкий раствор – газ.

Количественно адсорбция описывается двумя величинами:

1) Число молей или граммов вещества, приходящиеся на единицу поверхности или на единицу массы адсорбента. Обозначается  $A$ . Единицы измерения:  $[\text{моль}/\text{м}^2]$ ,  $[\text{моль}/\text{г}]$ ,  $[\text{г}/\text{м}^2]$ ,  $[\text{г}/\text{г}]$ .

2) Избыток вещества в поверхностном слое по сравнению с его количеством в таком же объеме фазы, также отнесенным к единице площади поверхности или к единице массы адсорбента. Обозначается буквой  $\Gamma$ , единицы измерения те же.

Зависимость величины адсорбции от параметров системы может быть трех видов:

1. Зависимость от концентрации (или парциального давления для газов) вещества при постоянной температуре – **изотерма**:

$$A = f_T(c) = f'_T(p)$$

2. Зависимость величины адсорбции от температуры при постоянной концентрации (или потенциальном давлении) вещества – **изопикна (изобара)**:

$$A = f_c(T) = f'_T(T)$$

3. Зависимость концентрации (или парциального давления) вещества в объеме от температуры при постоянной величине адсорбции – **изостера**:

$$C = f_A(T); \text{ или } p = f'_A(T)$$

На практике, как правило, получают изотермы, т.к. обеспечить постоянство температуры проще всего.



## 2. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса. Гиббсовская адсорбция

Вывод уравнения Гиббса основан на применении объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики, а также при рассмотрении процесса адсорбции как процесса, при котором изменяются химические потенциалы компонентов системы.

Для условия постоянства температуры можно вывести следующую зависимость:

$$sd\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad - \quad \text{общее уравнение Гиббса для межфазной поверхности.}$$

$n_i$  — число молей компонента  $i$ .

Все параметры в этом уравнении удобнее относить к единице площади поверхности.

Разделим каждый член этого выражения на  $s$  и получим:

$$-d\sigma = \sum_i \tilde{A}_i d\mu_i \quad - \quad \text{фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса.}$$

т.к.  $n_i/s = \Gamma_i$  — поверхностный избыток компонента  $i$  в поверхностном слое по сравнению с его равновесной концентрацией в объемной фазе. Это и есть величина гиббсовской адсорбции.

$\mu_i$  — химический потенциал компонента  $i$ .

Это уравнение связывает поверхностное натяжение с адсорбцией вещества — в этом заключается его фундаментальность.

Адсорбционное уравнение Гиббса относится к многокомпонентным системам и является термодинамически строгим соотношением. Однако практическое его использование не всегда удобно.

Часто возникает необходимость определения зависимости  $\sigma$  от адсорбции одного вещества при постоянных химических потенциалах других веществ.

Тогда можно записать:

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_j = -\tilde{A}_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i,$$

где  $\mu_i$  и  $\mu_i^0$  — равновесное и стандартное значение химического потенциала адсорбата  $i$ ;

$a_i$  — термодинамическая активность адсорбата;

$R$  — универсальная газовая постоянная 8,314 кДж/моль·К.

$$d\mu_i = RT \cdot d \ln a_i$$

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_i} \right)_j = -\Gamma_i RT$$

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_i} \right)_j = -\frac{a_i}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial a_i} \right)_j$$

$$a_i = c_i \cdot \gamma_i.$$

Для разбавленных растворов  $\gamma_i \approx 1$ ,  $a_i \approx c_i$ ,

Поэтому для растворенного вещества используют уравнение Гиббса в следующем виде:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right) \quad - \quad \text{для адсорбции из растворов.}$$

Если адсорбция происходит из газовой фазы, то выразив концентрацию в соответствии с уравнением Клапейрона-Менделеева через давление:

$$p = c \cdot RT$$

получим,

$$\Gamma = -\frac{p}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial p} \right) \quad - \quad \text{для адсорбции из газовой фазы.}$$

Из полученных уравнений следует, что, зная зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации растворенного вещества, можно рассчитать изотерму адсорбции этого компонента.

Гиббсовская адсорбция всегда выражается в молях на единицу площади (моль/м<sup>2</sup>).

### 3. Поверхностная активность. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества

В адсорбционном уравнении Гиббса влияние природы веществ на адсорбцию отражает производная  $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ . Эта производная определяет и знак гиббсовской адсорбции. Поэтому эта величина служит характеристикой поведения веществ при адсорбции.

Величину  $-\frac{\partial \sigma}{\partial c}$  по предложению Ребиндера называют поверхностной активностью и обозначают  $g$ :

$$g = -\frac{\partial \sigma}{\partial c} = RT \cdot \frac{\Gamma}{c}$$

Принимаем, что растворы достаточно разбавлены и  $c \approx a$ .

Если  $\frac{\partial \sigma}{\partial c} < 0$ , то адсорбция положительна.

Если  $\frac{\partial \sigma}{\partial c} > 0$ , то адсорбция отрицательна.

Знак минус стоит для того, чтобы знаки поверхностной активности и адсорбции совпадали.

Поверхностная активность является важнейшей адсорбционной характеристикой веществ, определяющей многие их свойства и области применения.

Уравнение показывает, что, чем сильнее уменьшается  $\sigma$  с увеличением концентрации адсорбируемого вещества, тем больше поверхностная активность  $g$  этого вещества.

Уравнение показывает, что чем сильнее уменьшается  $\sigma$  с увеличением концентрации адсорбируемого вещества, тем больше поверхностная активность  $g$  этого вещества. Возможны три случая изменения поверхностного натяжения с ростом концентрации (рис.).

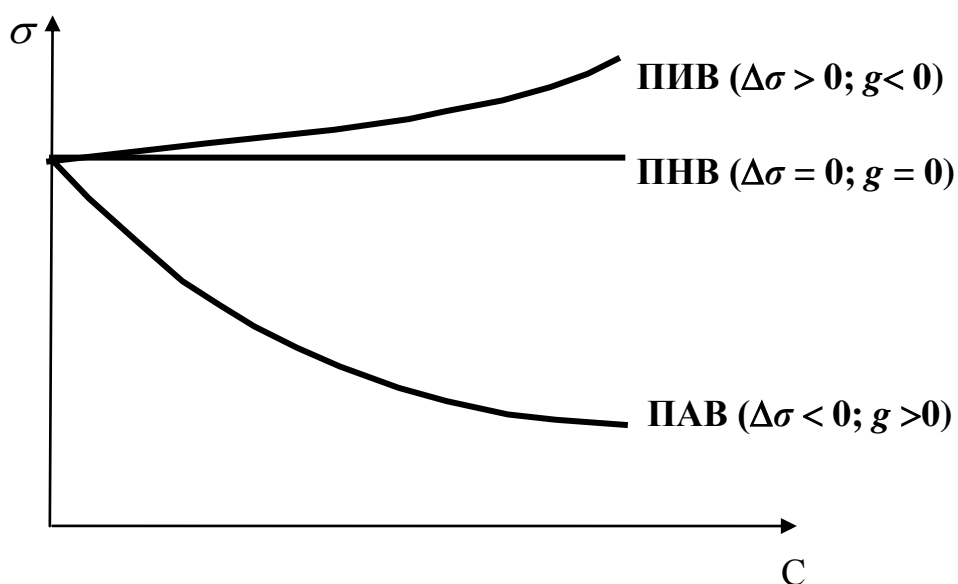


Рис. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации веществ в водном растворе

Если растворенное вещество понижает поверхностное натяжение ( $\Delta\sigma < 0$ ), то его поверхностная активность положительна ( $g > 0$ ); такие вещества называются **поверхностно-активными веществами (ПАВ)**. В водных растворах свойства ПАВ проявляют многие органические вещества, например, спирты и кислоты алифатического ряда, сложные эфиры, белки и др.

Многие растворенные вещества незначительно повышают поверхностное натяжение ( $\Delta\sigma > 0$ ). Поскольку их поверхностная активность отрицательна ( $g < 0$ ), их называют **поверхностно-инактивными веществами (ПИВ)**. К таким веществам в водных растворах относятся многие неорганические кислоты, основания и соли, полярные молекулы и ионы которых сильнее взаимодействуют с водой, чем между собой. Свойства ПИВ проявляют и некоторые органические соединения, например,  $\alpha$ -аминокислоты.

Известны и вещества, которые не изменяют поверхностного натяжения жидкости, в которой они растворены ( $\Delta\sigma = 0$ ;  $g = 0$ ). Такие вещества относят к **поверхностно-неактивным веществам (ПНВ)**. По отношению к воде такие свойства проявляет сахароза и другие сахара.

Адсорбцию при какой-либо концентрации можно определить следующим образом. Для какой-либо точки с концентрацией  $c_1$  проводят касательную и вычисляют  $\operatorname{tg} \alpha$  — это поверхностная активность.

Подставляют в уравнение Гиббса:

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \cdot \operatorname{tg} \alpha .$$

Термин «поверхностно-активные вещества» или ПАВ обычно применяют к специфическим веществам, обладающим очень большой поверхностной активностью по отношению к воде, что является следствием их особого строения.

Молекулы ПАВ имеют неполярную (как правило, углеводородную) часть и полярную, представленную функциональными группами:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{SO}_2\text{OH}$  и др.

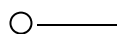
Углеводородные радикалы выталкиваются из воды на поверхность, и их адсорбция  $\Gamma > 0$ .

ПАВ типа обычных мыл ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ , олеат натрия) в концентрации  $10^{-3}$  моль/л понижают  $\sigma$  воды в  $\approx 2,5$  раза.

Пример поверхностно-инактивных веществ — это неорганические соли, которые распадаясь в воде на ионы, сильно гидратируются. Они взаимодействуют с водой сильнее, чем молекулы воды между собой. Их  $\Gamma < 0$ .

Вернемся к ПАВ.

Строение молекулы ПАВ, как состоящей из неполярной и полярной части, позволяет назвать их дифильными, т.е. молекулы ПАВ могут взаимодействовать как с неполярными веществами, так и с полярными жидкостями, как вода. Молекулу ПАВ принято изображать как:



Если рассматривать границу раздела двух фаз вода-воздух, то молекулы ПАВ ориентируются на поверхности воды таким образом, что их полярная группа или «голова» может оставаться в водной фазе, т.е. быть гидратированной, а углеводородная часть или «хвост» выталкивается активно взаимодействующими друг с другом молекулами воды «наружу», т.е. в неполярную фазу.



Зависимость поверхностного натяжения от концентрации для ПАВ достаточно точно подчиняется эмпирическому уравнению, предложенному Шишковским в 1908 году:

$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot \ln(1+bc) \text{ — уравнение Шишковского,}$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение раствора;

$\sigma_0$  – поверхностное натяжение растворителя;

$a$  и  $b$  – эмпирические постоянные;

$c$  – молярная концентрация ПАВ в растворе.

Уравнение Шишковского хорошо применимо для вычисления поверхностного натяжения жирных кислот с не слишком большим числом атомов углерода в молекуле (до  $C_8$ ).

Для молекул ПАВ длина углеводородного радикала сильно сказывается на поверхностной активности молекулы.

Дюкло, а затем Траубе, изучая поверхностное натяжение водных растворов гомологического ряда предельных жирных кислот, установили зависимость, которая получила название **правила Дюкло-Траубе**.

**Поверхностная активность у ПАВ одного гомологического ряда тем выше, чем больше длина углеводородного радикала; в среднем она увеличивается в 3,2 раза на каждую группу  $-CH_2-$ .**

Причина такой зависимости заключается в том, что с увеличением длины углеводородного радикала в молекулах ПАВ уменьшается растворимость этих молекул и тем самым увеличивается стремление их перейти из объема и поверхностный слой.

Например, масляная кислота смешивается с водой во всех соотношениях, а валериановая образует только 4% раствор, а другие кислоты с более высокой молекулярной массой еще менее растворимы в воде.

Правило Дюкло-Траубе наиболее точно выполняется при низких концентрациях растворенных веществ:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \left( \frac{\Delta\sigma_{n+1}}{\Delta\sigma_n} \right)_{c \rightarrow 0} = b \approx 3,2$$

где  $n$  и  $(n+1)$  — число углеродных атомов в углеводородном радикале.

Следует заметить, что правило Дюкло-Траубе соблюдается лишь для водных растворов ПАВ. Для растворов же в неполярных растворителях оно не выполняется, т.к., как правило, ПАВ хорошо растворяются в неполярных жидкостях и будут стремиться переходить из поверхностного слоя в раствор.

При малых концентрациях дифильных молекул ПАВ в воде они образуют истинный раствор, причем молекулы ПАВ сосредоточены в основном в мономолекулярном поверхностном слое, что вызывает резкое

снижение поверхностного натяжения раствора при увеличении его концентрации вплоть до определенного значения – **критической концентрации мицеллообразования (ККМ)**. При еще более высокой концентрации молекулы ПАВ объединяются в стойкие ассоциаты (коллоидные частицы), которые называются **мицеллы**. Для неионогенных ПАВ величина ККМ составляет  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  моль/л, для ионогенных –  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  моль/л.

При образовании коллоидных частиц молекулы ПАВ ориентируются так, чтобы поверхность мицеллы по полярности была близка дисперсионной среде. В полярной дисперсионной среде (вода) поверхность мицеллы образована полярными группами, а ядро – гидрофобными фрагментами молекул ПАВ. В неполярной дисперсионной среде (масло) ядро мицеллы формируется из полярных групп, а ее поверхность – из гидрофобных фрагментов молекул ПАВ.

При концентрациях, превышающих ККМ, в растворе возникают **мицеллы**. Их форма меняется по мере увеличения концентрации от **сферической** к эллипсоидной, затем цилиндрической и гексагональной. Также образуются и плоские (пластинчатые или дискообразные) мицеллы.

При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ увеличение размера мицелл и их агрегирование приводит к образованию связнодисперсной системы – возникает сплошная гелеобразная структура из мицелл.

Одним из важнейших свойств ПАВ является **солюбилизация** – самопроизвольный переход труднорастворимых низкомолекулярных соединений в водную фазу под действием коллоидных растворов ПАВ. Солюбилизация связана с проникновением молекул вещества в структуру мицелл. Внедрение посторонних молекул в мицеллу увеличивает ее размер, но не нарушает устойчивость дисперсной системы. Солюбилизация является важнейшим фактором моющего действия ПАВ.

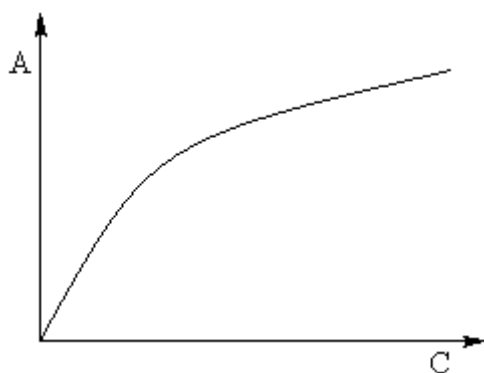
## Лекция №4

### Тема: Адсорбция на границе раздела твердое тело – газ, жидкость – газ

#### ПЛАН

1. Уравнение Фрейндлиха для адсорбции газа и адсорбции из раствора.
2. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.
3. Связь между уравнениями Гиббса, Ленгмюра и Шишковского.
4. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ.

#### 1. Уравнение Фрейндлиха для адсорбции газа и адсорбции из раствора



Рассмотрим изотерму адсорбции, т.е. зависимость адсорбции от концентрации адсорбируемого вещества.

Изотерма адсорбции по виду напоминает параболу. Фрейндлих для ее аналитического выражения предложил эмпирическое уравнение:

$$A = \frac{x}{m} = K p^{1/n}$$

$x$  – количество адсорбируемого вещества;

$m$  – масса адсорбента;

$p$  – равновесное давление газа в системе;

$K$  и  $n$  – константы.

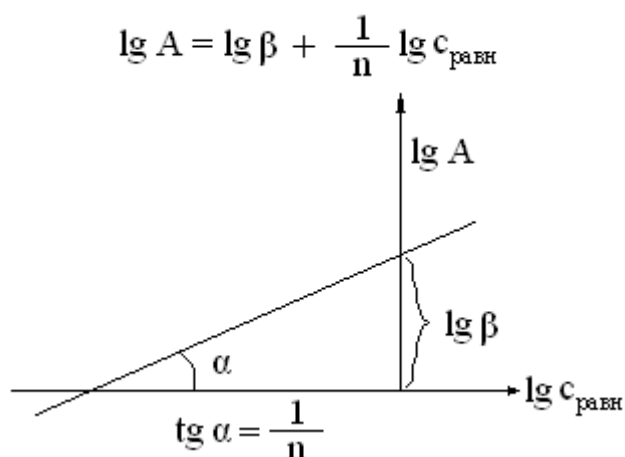
Для адсорбции из раствора уравнение Фрейндлиха представляет:

$$A = \frac{x}{m} = \beta c_{\text{равн}}^{1/n}$$

$\beta$  и  $n$  – константы;

$c_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация.

Константы уравнения Фрейндлиха легко найти графически по изотерме, построенной в логарифмических координатах.



## 2. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Адсорбция газа на твердом теле является простейшим случаем адсорбции, т.к. система газ – твердое тело состоит из двух компонентов. Поэтому адсорбция газа твердым телом особенно удобна для теоретического рассмотрения явления адсорбции.

Имеется несколько теорий физической адсорбции, из которых рассмотрим теорию мономолекулярной адсорбции.

Эта теория была предложена в 1915 году американским ученым Ленгмюром, но, как отмечает сам Ленгмюр, им использованы представления об адсорбционных силах, впервые выдвинутые русским ученым Гурвичем.

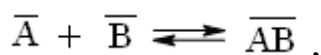
При разработке теории Ленгмюр исходил из следующих положений:

1. Адсорбция является локализованной. Молекулы не перемещаются по поверхности.
2. Адсорбция молекул адсорбата происходит на активных центрах, всегда существующих на поверхности адсорбента (как правило, это выступы, возвышенные на поверхности адсорбента, ребра и углы кристаллов).
3. Каждый активный центр, адсорбируя молекулу адсорбата, становится уже неспособным к дальнейшей адсорбции. Поэтому на поверхности адсорбента может образоваться только мономолекулярный слой адсорбата.
4. Адсорбированные молекулы удерживаются активными центрами только в течение определенного промежутка времени.
5. Адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Исходя из этих положений, Ленгмюр смог дать общее уравнение изотермы локализованной адсорбции, пригодное как для описания адсорбции газов, так и растворенных веществ.



Ленгмюр полагал, что при адсорбции происходит квазихимическая реакция между молекулой газа и активным центром адсорбента, в результате которой образуется адсорбционный комплекс, т.е. молекула адсорбата, адсорбированная адсорбентом:



где  $\overline{A}$  – адсорбционные центры поверхности;

$\overline{B}$  – распределяемое вещество;

$\overline{AB}$  - образующийся комплекс на поверхности.

По мере увеличения концентрации вещества  $B$  равновесие реакции сдвигается в сторону образования комплекса, и свободных адсорбированных центров становится все меньше.

Константа адсорбированного равновесия (без учета коэффициентов активности реагирующих веществ) равна:

$$K = \frac{\overline{c}_{AB}}{\overline{c}_A \cdot \overline{c}_B}$$

В этом соотношении:

$$\overline{c}_{AB} = A; \quad \overline{c}_A = A_0 = A_\infty - A,$$

где  $A$  - величина адсорбции;

$A_\infty$  - емкость адсорбционного монослоя или число адсорбционных центров, приходящихся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента;

$A_0$  - число оставшихся свободными адсорбционных центров, приходящихся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента.

Подставляя эти соотношения в уравнение для  $K$  получим:

$$K = \frac{A}{(A_\infty - A) \cdot c}$$

или

$$A = A_\infty K c - A K c$$

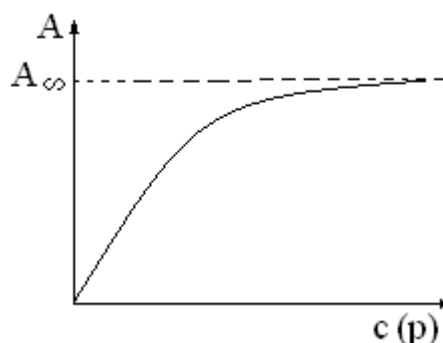
$A = A_\infty \cdot \frac{K c}{1 + K c}$	<p><b>- уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра</b></p>
--	---

Для газов и паров концентрации пропорциональны их парциальным давлениям. Поэтому для них изотерма адсорбции Ленгмюра принимает вид:

$A = A_\infty \cdot \frac{K_p \cdot p}{1 + K_p \cdot p}$	<p>- для газов и паров.</p>
--	-----------------------------

**Константа адсорбционного равновесия** в уравнении Ленгмюра характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Чем сильнее это взаимодействие, тем больше константа адсорбционного равновесия.

Типичная изотерма адсорбции Ленгмюра показана на рисунке.



Важны **экстраполяционные следствия** из этого уравнения :

1. При малых концентрациях когда  $c \rightarrow 0$ , то членом  $K \cdot c$  в знаменателе пренебрегаем:

$$A = A_{\infty} \cdot K \cdot c \quad \text{- уравнение Генри.}$$

т.е. величина адсорбции линейно растет с увеличением концентрации.

На графике этот случай соответствует начальному почти линейному участку изотермы.

2. При больших концентрациях, когда  $K \cdot c \gg 1$ , уравнение Ленгмюра переходит в соотношение:  $A = A_{\infty}$ . Это отвечает прямолинейному участку изотермы, идущему почти параллельно оси давлений.

Это соотношение отвечает насыщению, когда вся поверхность адсорбента покрывается мономолекулярным слоем адсорбата.

Экспериментальное определение  $A_{\infty}$  позволяет рассчитать удельную поверхность адсорбента:

$$S_{уд.} = A_{\infty} \cdot N_A \cdot \omega$$

где  $A_{\infty}$  - предельная адсорбция, выражаемая числом молей адсорбата на единицу массы адсорбента;

$N_A$  - число Авогадро;

$\omega$  - площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата.

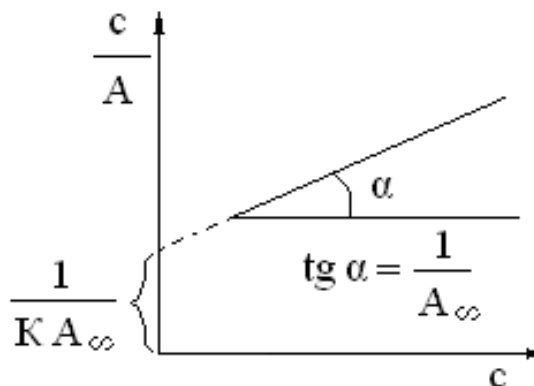
Экспериментальные результаты по определению изотермы адсорбции обычно обрабатывают с помощью уравнения Ленгмюра, записанного в линейной форме:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{K A_{\infty}} \cdot \frac{1}{c}$$

или

$$\frac{c}{A} = \frac{1}{K A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}} \cdot c$$

Строят график зависимости в координатах  $c - c/A$ . Экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок, равный  $1/A_{\infty} \cdot K$ , а тангенс угла наклона прямой  $\alpha$  равен  $1/A_{\infty}$ .



В области средних концентраций уравнение Ленгмюра превращается в уравнение Фрейндлиха, ранее выведенное экспериментально, так как в области средних заполнений поверхности характерно экспоненциальное распределение неоднородностей поверхности:

$$A = K \cdot c^{1/n}.$$

### 3. Связь между уравнениями Гиббса, Ленгмюра и Шишковского

Ленгмюр показал, что пользуясь уравнением Шишковского в дифференциальном виде можно перейти от уравнения Гиббса к уравнению Ленгмюра.

Как я уже говорила, Шишковский определил в своем уравнении зависимость  $\sigma$  от концентрации для ПАВ. Ленгмюр, связав уравнение Гиббса со своим уравнением, определил физический смысл констант эмпирического уравнения Шишковского.

Для ПАВ большие значения поверхностей активности предполагают очень малые концентрации ПАВ в объеме раствора по сравнению с величиной их адсорбции на границе раствор – воздух.

Поэтому для ПАВ:

$$\Gamma \approx A$$

Согласно уравнению Ленгмюра:

$$\Gamma = A_{\infty} \cdot Kc/(1 + Kc)$$

Согласно адсорбционному уравнению Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

$$- d\sigma = A_{\infty} RT \cdot \frac{K dc}{1 + Kc}$$

Проведя интегрирование этого уравнения по  $d\sigma$  от  $\sigma_0$  до  $\sigma$  и  $dc$  от  $c=0$  до  $c$  получим:

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = A_{\infty} RT \int_0^c \frac{K dc}{1 + Kc} = A_{\infty} RT \int_0^c d \ln (1 + Kc)$$

После интегрирования получим:

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\infty} RT \ln (1 + Kc) \quad \text{-уравнение Шишковского}$$

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln (1 + bc) \quad \text{- эмпирическое уравнение Шишковского}$$

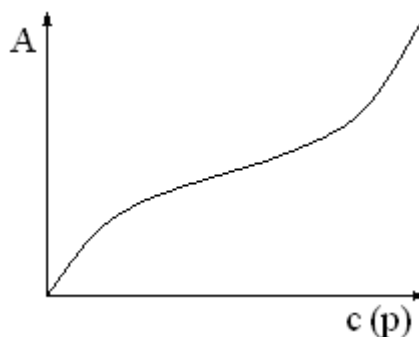
$$a = A_{\infty} RT$$

$b = K$  – константа адсорбционного равновесия.

Это уравнение справедливо только для ПАВ.

#### 4. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

Опыт показал, что не во всех случаях адсорбции вид изотерм адсорбции соответствует ранее приведенному графику. Очень часто на практике встречаются изотермы, не имеющие второго участка, отвечающего насыщению поверхности адсорбента молекулами адсорбата. Вид таких кривых показан на рисунке.



Очевидно, что связывание адсорбата с адсорбентом не прекращается после образования мономолекулярного слоя, а продолжается дальше.

В большинстве случаев мономолекулярный адсорбционный слой не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию, и поэтому остается возможность влияния поверхностных сил на второй, третий и последующие слои, т.е. образуются полимолекулярные слои.

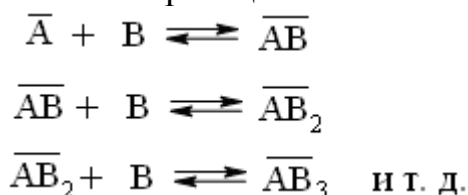
Первые попытки получения уравнения изотермы полимолекулярной адсорбции были сделаны еще Ленгмюром. Современная же форма уравнения

полимолекулярной адсорбции была предложена в 1935 – 1940 годах учеными Брунауэром, Эмметом и Теллером. В соответствии с начальными буквами фамилий авторов обсуждаемая теория получила название теории БЭТ.

В этой теории дополнительно к допущениям, сделанным при выводе уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра, было сделано предположение о том, что на поверхности адсорбента образуются последовательные комплексы адсорбционных центров с одной, двумя, тремя и так далее молекулами адсорбата.



Процесс полимолекулярной адсорбции можно представить в виде последовательных квазихимических реакций:



Полимолекулярная адсорбция чаще всего возможно тогда, когда газы и пары адсорбируются при температурах ниже критической, что можно представить как вынужденную конденсацию пара под действием поверхностных сил. В результате, если в области образования мономолекулярного слоя величина адсорбции существенно замедляет свой рост с увеличением давления пара, то в области давлений, близких к давлению насыщенного пара, она резко начинает возрастать, и адсорбция заканчивается объемной конденсацией пара при  $p = p_s$ .

Авторы теории БЭТ приняли, что во всех слоях, кроме первого, взаимодействие такое же, как и при конденсации, т.к. в этом случае взаимодействуют только молекулы адсорбата.

Авторы теории БЭТ с помощью математических преобразований вывели уравнение полимолекулярной адсорбции:

$$A = \frac{A_{\infty} c p / p_s}{(1 - p / p_s) [1 + (c - 1) p / p_s]} \quad - \quad \text{уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ}$$

где  $c$  – const равна отношению констант равновесия адсорбции и конденсации пара.

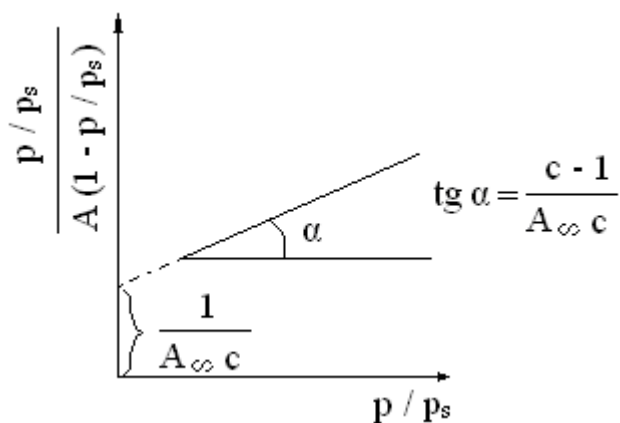
$p$  – давление пара;

$p_s$  – давление насыщенного пара.

Это уравнение обобщенной теории Ленгмюра, т.к.  $p/p_s \ll 1$  уравнение БЭТ превращается в уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

При обработке экспериментальных результатов уравнение БЭТ обычно используют в линейной форме:

$$\frac{p/p_s}{A(1 - p/p_s)} = \frac{1}{A_\infty c} + \frac{c-1}{A_\infty c} p/p_s$$



# Лекция №5

## Тема: Адсорбция на границе раздела твердое тело – раствор

### ПЛАН

1. Особенности адсорбции из растворов.
2. Закономерности молекулярной адсорбции из растворов.
  - 2.1. Расчет величины адсорбции.
  - 2.2. Влияние природы среды на молекулярную адсорбцию.
  - 2.3. Влияние свойств адсорбента на молекулярную адсорбцию.
  - 2.4. Влияние свойств адсорбата на молекулярную адсорбцию.
  - 2.5. Влияние времени, температуры и концентрации раствора.
3. Ионная адсорбция.
4. Ионообменная адсорбция.

### 1. Особенности адсорбции из растворов

Практическое значение имеет адсорбция из раствора на твердой поверхности, так как именно этот процесс лежит в основе процесса очистки жидкостей. Регенерация и очистка различных жидкостей – это весьма актуальная проблема современной цивилизации. Нам грозит экологическая катастрофа, если не принять соответствующих мер. И первая задача – это очистка сточных вод предприятий. Для решения этой задачи и применяют процессы адсорбции на твердых адсорбентах. При этом в качестве адсорбата выступают примеси, загрязняющие воду.

Адсорбция на границе «твердое тело- раствор» сходна с адсорбцией на границе «твердое тело – газ», но в рассматриваемом нами случае это явление сильно усложняется наличием третьего компонента – среды или растворителя, молекулы которого могут также адсорбироваться на поверхности адсорбента и, следовательно, являться конкурентами молекул адсорбата.

Таким образом, адсорбция на границе «Т- раствор» является всегда адсорбцией из смеси. Поэтому этот вид адсорбции всегда усложняется взаимодействием молекул адсорбата с молекулами среды.

При рассмотрении адсорбции «Т- раствор» различают два случая:

1. Адсорбция неэлектролитов, когда адсорбируются молекулы адсорбата.

2. Адсорбция электролитов, избирательно адсорбируется один из ионов электролита.

## 2. Закономерности молекулярной адсорбции из растворов

### 2.1. Расчет величины адсорбции

Количество вещества  $A$ , молекулярно адсорбированное 1 г адсорбента из раствора, обычно вычисляют по уравнению:

$$A = [(c_0 - c_1) \cdot V]/m,$$

где

$A$  – адсорбция, моль/г;

$c_0, c_1$  – начальная и равновесная концентрации адсорбата, моль /л;

$V$  – объем раствора, из которого происходит адсорбция, л;

$m$  – масса адсорбента, г.

Иногда, когда известна удельная поверхность адсорбента, величину адсорбции относят к единице поверхности (обычно к 1 см<sup>2</sup>)

Зависимость молекулярной равновесной адсорбции из раствора на твердом теле от концентрации адсорбата характеризуется обычно изотермой адсорбции, и для достаточно разбавленных растворов в этом случае адсорбция хорошо описывается эмпирическим уравнением Фрейндлиха или уравнением Ленгмюра.

Для описания адсорбции из раствора на твердом теле применимо и уравнение Гиббса, но сложность определения поверхностного натяжения на границе «Т – раствор» не позволяет непосредственно использовать его в этом случае.

Однако величину гиббсовской адсорбции легко определить экспериментально, измеряя изменение мольной концентрации адсорбата в растворе в результате адсорбции:

$$\Gamma = [n \cdot (N_0 - N)]/m \cdot S_{уд}$$

где  $n$  – общее число молей вещества в растворе;

$N_0$  – мольная доля адсорбата в растворе до адсорбции;

$N$  – мольная доля адсорбата в растворе при равновесии с адсорбентом;

$m$  – масса адсорбента;

$S_{уд}$  – удельная поверхность адсорбента.



## 2.2. Влияние природы среды на молекулярную адсорбцию

Так как при адсорбции из раствора молекулы адсорбата и молекулы среды являются конкурентами, очевидно, что чем хуже адсорбируется среда на адсорбенте, тем лучше будет происходить адсорбция растворенного вещества.

Исходя из того, что ПАВ обладают малым  $\sigma$ , можно считать, что, чем больше поверхностное натяжение самой среды, тем меньше ее молекулы способны к адсорбции на твердом теле и тем лучше на нем адсорбируется растворенное вещество.

**Поэтому адсорбция ПАВ на твердом теле обычно хорошо идет из водных растворов и гораздо хуже из растворов в углеводородах, спиртах и других органических жидкостях со сравнительно малой  $\sigma$ .**

Мерой полярности веществ является величина диэлектрической проницаемости. Поэтому существует связь между диэлектрической проницаемостью жидкостей и адсорбционной способностью различных адсорбатов в этих жидкостях.

В первом приближении принимают следующее положение:

**Чем лучше среда растворяет адсорбат, тем хуже идет в этой среде адсорбция.**

Это положение является одной из причин обращения правила Дюкло – Траубе.

Например, в случае адсорбции жирной кислоты на гидрофильном адсорбенте (силикагель) из углеводородной среды (бензол) - в этом случае адсорбция с увеличением числа  $-CH_2-$  групп не возрастает, а уменьшается, так как высшие жирные кислоты лучше растворимы в неполярной среде.

## 2.3. Влияние свойств адсорбента на молекулярную адсорбцию

На адсорбцию из растворов влияют полярность и пористость адсорбента.

Как правило, неполярные адсорбенты лучше адсорбируют неполярные адсорбаты, а полярные адсорбенты – полярные адсорбаты.

Влияние пористости адсорбента зависит от соотношения размеров пор адсорбентов и молекул адсорбата. **При увеличении пористости адсорбента адсорбция малых молекул адсорбата из растворов возрастает, так как мелкопористые адсорбенты обладают большим избирательным действием.** Однако эта зависимость соблюдается лишь в том случае, когда молекулы адсорбата достаточно малы и могут легко проникать в поры. Крупные молекулы адсорбата не могут попасть в узкие поры адсорбента, и адсорбция уменьшается. Результатом этого явления может быть также обращение правила Дюкло – Траубе, т.е. с увеличением размера молекул адсорбата адсорбция на адсорбентах с узкими порами не возрастает, а падает.

На непористых, т.е. с гладкой поверхностью, адсорбентах такое обращение правила Дюкло – Траубе наблюдаться не будет.

## 2.4. Влияние свойств адсорбата на молекулярную адсорбцию

Здесь очень трудно выявить закономерности, т.к. адсорбируемость одного и того же адсорбата сильно зависит от полярности адсорбента и среды.

Однако все же в этом случае при определении влияния на адсорбцию свойств самого адсорбента исходят из правила уравнивания полярности Ребиндера.

**Согласно этому правилу вещество С может адсорбироваться на поверхности раздела фаз А и В в том случае, если наличие вещества С в поверхностном слое приводит к уравниванию разности полярностей этих фаз.**

$\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость, характеризующая полярность вещества.

Адсорбция вещества С будет идти, если:

$$\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B \quad \text{или} \quad \epsilon_A < \epsilon_C < \epsilon_B$$

Из правила Ребиндера следует, что дифильные молекулы ПАВ должны ориентироваться на границе раздела адсорбент – среда таким образом, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная часть – к неполярной.



Вывод:

**Все полярные гидрофильные поверхности должны хорошо адсорбировать ПАВ из неполярных или слабополярных жидкостей. И наоборот – неполярные гидрофобные поверхности хорошо адсорбируют ПАВ полярных жидкостей (например, из водных растворов).**

Имеется и ряд частных правил.

- с увеличением молекулярной массы способность вещества адсорбироваться возрастает (поэтому такие вещества, как алкалоиды, красители хорошо адсорбируются);
- ароматические соединения адсорбируются лучше, чем алифатические, а непредельные лучше, чем насыщенные.

## 2.5. Влияние времени, температуры и концентрации раствора

**Адсорбция вещества из раствора идет медленнее адсорбции газа**, так как диффузия вещества в растворе – это довольно медленный процесс. Для ускорения установления адсорбционного равновесия часто применяют перемешивание системы.

Особенно медленно происходит адсорбция больших молекул на адсорбенте с достаточно узкими капиллярами.

Процесс адсорбции – экзотермический процесс.

**При повышении температуры адсорбция из раствора уменьшается, однако, в меньшей степени, чем адсорбция газа.** Однако в случае, если растворимость адсорбата в растворителе с увеличением температуры повышается, то адсорбция также может возрасть вследствие достижения более высоких равновесных концентраций.

Зависимость адсорбции от концентрации адсорбата приведена на рисунке.

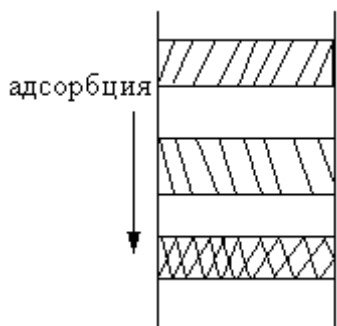
1. С ростом концентрации адсорбция возрастает, затем проходит через максимум и затем резко снижается до нуля, так как при больших значениях концентрация адсорбата в поверхностном слое и в объеме раствора выравниваются.



N- мольная доля адсорбата.

Явление адсорбции из растворов получило широкое применение в технике:

- очистка жидкостей от примесей (осветление сахарных сиропов путем обработки их активированным углем, очистка спирта и др., очистка смазочных масел);
- извлечение малых количеств веществ, растворенных в больших объемах жидкости, т.е. концентрирование – получают редкие металлы.
- применение адсорбции для разделения веществ в хроматографии.



Хроматографическая колонка, заполненная адсорбентом ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  и другие) – медленно пропускают смеси веществ, которые необходимо разделить. На адсорбенте в верхней части колонки адсорбируются вещества с сильной адсорбцией и т.д. Затем адсорбированные вещества извлекают в помощью подходящего растворителя.

### 3. Ионная адсорбция

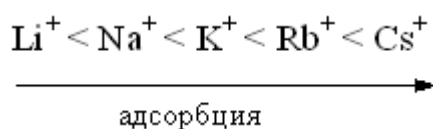
Адсорбция электролитов отличается от молекулярной адсорбции. Ионы будут адсорбироваться на полярной поверхности, образуя двойной электрический слой ионов: 1 слой – слой из потенциалопределяющих ионов; 2-ой слой – противоионы.

На адсорбцию ионов существенным образом сказывается природа адсорбируемого иона (его радиус и заряд).

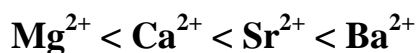
Радиус ионов сильно влияет на их способность адсорбироваться. Из ионов одинакового заряда максимальную адсорбционную способность имеют ионы наибольшего радиуса. Это связано с тем, что у ионов с большим радиусом больше поляризуемость и, следовательно, способность притягиваться поверхностью, и меньше гидратация. Гидратация препятствует адсорбции ионов, так как наличие гидратной оболочки уменьшает электрическое взаимодействие.

**Ряды ионов, составленные в порядке уменьшения их способности связывать среду, называются лиотропными рядами.**

Лиотропный ряд одновалентных ионов по возрастающей способности адсорбироваться:



Для двухвалентных ионов:



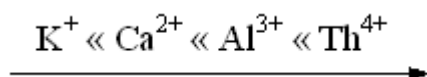
Одновалентные анионы:



Адсорбционная способность ионов сильно зависит от их валентности.

Чем больше заряд иона, тем сильнее он притягивается противоположно заряженными участками поверхности.

Зависимость адсорбции от заряда иона:



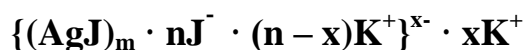
Особый интерес представляет адсорбция ионов поверхностью кристаллов, в состав которого входят ионы той же природы. При этом адсорбцию рассматривают как кристаллизацию, т.е. как достройку кристаллической решетки способным адсорбироваться ионом.



**Согласно правилу Панета – Фаянса** кристаллы достраиваются лишь теми ионами, которые входят в их состав, т.е. адсорбируются в поверхностном слое ионы, имеющие одинаковый состав с поверхностью.

Кристаллы AgI, внесенные в раствор KI, адсорбируют на поверхности иодид – ионы; а внесенные в раствор AgNO<sub>3</sub>, будут адсорбировать Ag<sup>+</sup>.

Формула мицеллы иодида серебра, полученного при избытке раствора иодида калия:



#### 4. Ионообменная адсорбция

Ионообменная адсорбция наблюдается на поверхности с достаточно выраженным двойным электрическим слоем. Подвижные противоions электрического слоя способны обмениваться на другие ионы того же знака, находящиеся в растворе.

**При обменной адсорбции адсорбент, поглощающий определенное количество каких-либо ионов, одновременно выделяет в раствор эквивалентное количество других ионов того же знака, вытесненных с поверхности.** При обменной адсорбции адсорбент, поглощающий определенное количество каких-либо ионов, одновременно выделяет в раствор эквивалентное количество других ионов того же знака, вытесненных с поверхности.

Ионообменная адсорбция имеет ряд особенностей:

1. Специфичность, т.е. к обмену способны только определенные ионы.

Различают кислотные и основные адсорбенты. Кислотные адсорбенты обменивают катионы, основные – анионы. Существуют также и амфотерные адсорбенты, способные в одних условиях обменивать катионы, а в других – анионы.

2. Обменная адсорбция не всегда обратима.
3. Обменная адсорбция протекает более медленно, чем молекулярная (особенно если идет глубинный обмен)
4. При обменной адсорбции может изменяться pH среды – в том случае, когда обмен идет с участием  $H^+$  и  $OH^-$  - ионов.

Никольский (1939 г.) предложил уравнение, количественно характеризующее обмен ионов 1 и 2 на твердой поверхности:

$$\frac{g_1^{1/z_1}}{g_2^{1/z_2}} = K \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}} \quad - \quad \text{уравнение Никольского}$$

где  $g_1$   $g_2$  – содержание обменивающихся ионов в адсорбенте,  
 $a_1$  и  $a_2$  – активности обменивающихся ионов в растворе,  
 $z_1$  и  $z_2$  – валентность ионов,  
 $K$  – константа ионного обмена.

При  $z_1 = z_2 = 1$  уравнение упрощается:

$$\frac{g_1}{g_2} = K' \frac{a_1}{a_2}$$

И при малых концентрациях:

$$\frac{g_1}{g_2} = K' \frac{c_1}{c_2}$$

Практическое применение ионообменной адсорбции:

- умягчение воды;
- концентрирование ценных веществ из разбавленных растворов (растворы серебра, хрома, радиоактивных элементов);

В качестве адсорбента при ионообменной адсорбции используют вещества, которые получили название ионитов.

Иониты классифицируют на природные и синтетические (по происхождению);

по составу: на неорганические и органические;

по знаку заряда обменивающихся ионов: катиониты, аниониты и амфолиты.

Природные неорганические иониты: кристаллические силикаты типа цеолитов.

Природные органические иониты: гумусовые вещества.

Природные иониты не нашли широкого применения, так как имеют ряд недостатков (химическая нестойкость, непрочность).

Синтетические иониты – получили широкое применение, в частности, иониты на основе органических смол (фенолформальдегидной, продукт взаимодействия стирола и дивинилбензола).

Иониты имеют структуру в виде каркаса или матрицы, сшитой ковалентными связями. Каркас имеет заряд, который скомпенсирован противоположным зарядом подвижных ионов, которые в процессе обмена заменяются на другие ионы.

## Лекция №5

### Тема: Структурообразование в дисперсных системах

Под структурой тел обычно понимают пространственное взаимное расположение составных частей тела: атомов, молекул, частиц. В дисперсных системах частицы дисперсной фазы и молекулы среды сильно различаются по размерам. Если такая дисперсная система сильно разбавлена и агрегативно устойчива, то ее структура по свойствам очень похожа на структуру истинных растворов.

Структура разбавленных и агрегативно устойчивых дисперсных систем похожа на структуру истинных растворов.

В ДС с увеличением концентрации дисперсной фазы возрастает взаимодействие между частицами до тех пор, пока не наступит коагуляция.

Поэтому в коллоидной химии понятия структуры и структурообразования связывают именно с коагуляцией, в процессе которой происходит образование пространственной сетки у частиц дисперсной фазы с резким увеличением прочности системы. Свободнодисперсная система переходит в связнодисперсную.

Таким образом, **структурообразование в свободнодисперсных системах есть результат потери их агрегативной устойчивости.**

Структурообразование в дисперсных системах связано с изменением механических свойств систем: вязкости, упругости, пластичности, прочности, поэтому эти свойства называют структурно – механическими.

**Структурно – механические свойства коллоидных систем исследуются с помощью реологических методов.**

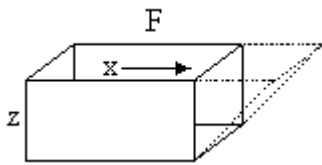
**Реология** – это наука, изучающая деформацию и течение тел (т.е. способность тел изменять форму при действии деформирующих усилий).

**Деформация** – это относительное смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность. Это понятие относится к твердым телам ( $\gamma$ ).

Если на тело действует сдвигающая сила  $F$ , то отношение  $\frac{F}{S} = P$  называется **напряжением сдвига**, где  $S$  – площадь, на которую действует сила  $F$ .

А  $\gamma = \frac{dx}{dz}$  - относительная деформация.





$$P = G \cdot \gamma - \text{закон Гука}$$

Жидкости деформируются при наложении минимальных нагрузок, т. к. они обладают текучестью. Течение жидкости – это есть один из видов деформации, при котором величина деформации все время увеличивается во времени. Поэтому величина  $\gamma$  уже не отражает состояние материала. Поэтому поведение жидкости под нагрузкой характеризуется не деформацией, а скоростью деформации, т. е. изменением деформации во времени  $t$ :

$$\gamma = \frac{d\gamma}{dt} - \text{скорость деформации.}$$

Зависимость скорости деформации от напряжения сдвига описывается **уравнением Ньютона**:

$$P = \eta \cdot \gamma$$

Закон Ньютона справедлив для ламинарного течения жидкости, а не для турбулентного.

$\eta = P/\gamma$  – вязкость жидкости или внутреннее трение, т. к. сила, создающая напряжение, целиком идет на преодоление трения между слоями жидкости.

Единица измерения вязкости в системе СИ -  $\text{Па} \cdot \text{с} = (\text{Н}/\text{м}^2) \cdot \text{с} = [\text{кг}/(\text{м} \cdot \text{с})]$ .

В системе СГС  $[\text{г}/(\text{см} \cdot \text{с})]$ , названная **пуазом** в честь французского ученого **Пуазейля (П)**.

Вязкость воды примерно равна 1 сП.

$$1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 0,1 \text{ сП.}$$

Все жидкости классифицируют на **ньютоновские**, подчиняющиеся закону Ньютона, их называют еще нормальными, и **неньютоновские** или аномальные.

Вязкость ньютоновских жидкостей не зависит от приложенного напряжения сдвига и является постоянной величиной в соответствии с уравнением Ньютона, а вязкость неньютоновских – зависит от напряжения сдвига. Неньютоновские жидкости делятся на **псевдопластические** и **дилатантные**. Кривые течения представлены на рисунке для всех трех типов.



Общую зависимость напряжения сдвига от скорости деформации можно выразить в виде степенной функции:

$$P = k \cdot \gamma^n,$$

$$\eta = P / \gamma = k \cdot \gamma^{n-1} \quad \text{— уравнение Оствальда – Вейля.}$$

Где  $k$  и  $n$  – постоянные для данной жидкости.

Если  $n = 1$ , то  $k$  – это вязкость и система будет ньютоновской жидкостью.

Для дилатантных жидкостей  $n > 1$ , и ньютоновская вязкость растет с увеличением скорости сдвига.

Для псевдопластических жидкостей  $n < 1$ , ньютоновская вязкость снижается с увеличением скорости сдвига.

Разбавленные дисперсные системы со сферическими частицами обычно представляют собой ньютоновские жидкости.

К псевдопластическим жидкостям относятся суспензии с несимметричными частицами и растворы полимеров.

Дилатантные жидкости встречаются редко, например, некоторые керамические массы, чаще системы с большим содержанием твердой фазы.

Ньютоновскую вязкость можно измерить с помощью капиллярного вискозиметра и вычислить по **уравнению Пуазейля**:

$$v = (\pi \cdot \tau \cdot p) / (8\eta \ell) \quad \text{— уравнение Пуазейля.}$$

Где  $v$  – объемная скорость исчисления,  $v = V/\tau$ ;

$\tau$  и  $\ell$  - радиус и длина капилляра;

$p$  – разность давлений на концах трубки.

Для разбавленных дисперсных систем с жидкой дисперсной средой вязкость зависит от концентрации по **уравнению Эйнштейна**:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 - \mathcal{L} \cdot \varphi) \quad \text{— уравнение Эйнштейна}$$

где  $\eta_0$  – вязкость дисперсной среды;

$\varphi$  – объемная доля дисперсной фазы;

$\mathcal{L}$  – коэффициент, зависящий от формы частиц дисперсной фазы. Для сферических частиц  $\mathcal{L} = 2,5$ .

Уравнение пригодно только при условии, что:

- взвешенные в жидкости частицы являются твердыми шарообразными телами;

- концентрация дисперсной фазы мала;

- между частицами отсутствуют взаимодействия.

Увеличение концентрации твердой фазы в свободнодисперсной системе приводит, как мы уже говорили, к структурированию жидкости и неподчинению ее законам Ньютона и Эйнштейна.

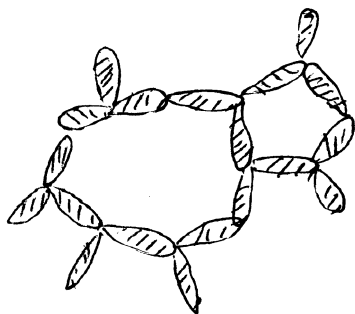
Согласно Ребиндеру структуры в дисперсных системах можно разделить на:

- **коагуляционные (тиксотропно - обратимые);**

- **конденсационно-кристаллизационные** (необратимо-разрушающиеся).

### *Рассмотрим коагуляционные структуры*

Это структуры, которые образуются при коагуляции, соответствующей вторичному минимуму потенциальной кривой взаимодействия частиц дисперсной фазы. В этом состоянии между частицами имеются прослойки среды. Очень часто в таком состоянии бывают так называемые гелеобразные структуры, различные лако-красочные материалы. Силы взаимодействия между частицами – Ван-дер-ваальсовы, и поэтому пространственный каркас структуры не отличается большой прочностью. Однако образование такого каркаса обуславливает механические свойства таких систем.



Для коагуляционных структур характерно явление тиксотропии – способность восстанавливать свою структуру во времени после ее механического разрушения. Поэтому они называются **коагуляционно – тиксотропными**. Пример: суспензия (10%) бентонитовой глины, оползни, плывуны.

Системы с коагуляционными структурами обладают, как правило, небольшой прочностью, пластичностью и эластичностью.

Этим системам тоже очень часто присуще **явление синерезиса** – самопроизвольное уменьшение размеров геля с одновременным выделением из него дисперсной среды.

### ***Конденсационно-кристаллизационные структуры***

Конденсационно-кристаллизационное структурообразование происходит при коагуляции, отвечающей первичному минимуму потенциальной кривой взаимодействия частиц дисперсной фазы. В этом случае происходит химическое взаимодействие между частицами и их срастание с образованием жесткой объемной структуры.

Если частицы аморфные, то структуры принято называть конденсационными, если частицы кристаллические, то образующиеся структуры будут кристаллизационными.

Такие структуры характерны для связнорисперсных систем и придают телам такие свойства, как прочность, хрупкость, невозможность восстановления после разрушения.

Кристаллизационное структурообразование происходит при твердении цемента, гипса, извести.

### ***Структурная вязкость или вязкость структурированных систем***

Структурированные системы, как уже было сказано, не подчиняются закону Ньютона. Это обусловлено наличием в жидкости: 1) несвязанных друг с другом обрывков структуры или же 2) наличием малопрочного сплошного структурного каркаса.

В первом случае система ведет себя при течении как жидкость, в которой частицы способны ориентироваться определенным образом или деформироваться. В результате движения слоев жидкости обрывки структурной сетки разрушаются, а частицы, если они имеют вытянутую, удлиненную форму, ориентируются своей длинной осью по направлению течения.

Второй случай более сложен.

Сначала **Шведов**, а затем **Бингам** предположили, что течение системы с малопрочной пространственной структурой начнется лишь тогда, когда напряжение сдвига  **$P$**  превысит какое-то определенное критическое значение, необходимое для разрушения структуры. Такое течение Бингам назвал **пластическим**, а критическое (предельное) напряжение  **$P_T$**  – **пределом текучести**.

Для систем с пластическим пределом текучести уравнение Ньютона заменяется на **уравнение Шведова – Бингама**:

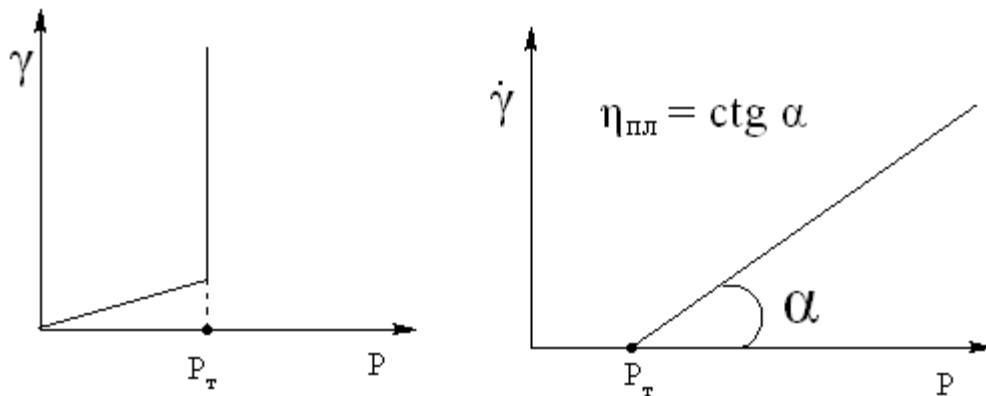
$$P - P_T = \eta_{\text{пл}} \cdot \dot{\gamma}$$

–уравнение Шведова– Бингама

где  $\eta_{\text{пл}}$  – пластическая вязкость;

Если  $P_T = 0$ , то это жидкообразные тела, если  $P_T > 0$ , то это твердообразные тела.

Для таких систем характерны вязко-упругие свойства. При малых напряжениях развиваются только упругие деформации, а при  $P > P_T$  имеет место пластическая деформация, растущая до бесконечности, т.е. течение. При  $P < P_T$  скорость деформации  $\dot{\gamma}$  равна 0, а при  $P > P_T$ ,  $\dot{\gamma}$  возрастает с возрастанием  $P$ .



При  $P_T = 0$ , закон Бингама переходит в закон Ньютона.

Напряжение  $P$  разбивается как бы на две составляющие:

- предел текучести  $P_T$  – напряжение, необходимое для разрушения структуры.

- напряжение  $(P - P_T)$ , осуществляющее собственно течение. В этом случае вязкость такой системы будет **пластической вязкостью**  $\eta_{\text{пл}}$ , которую можно определить как котангенс угла  $\alpha$  наклона прямой, которая выходит из точки  $P_T$ .

Соотношение между ньютоновской и пластической вязкостью:

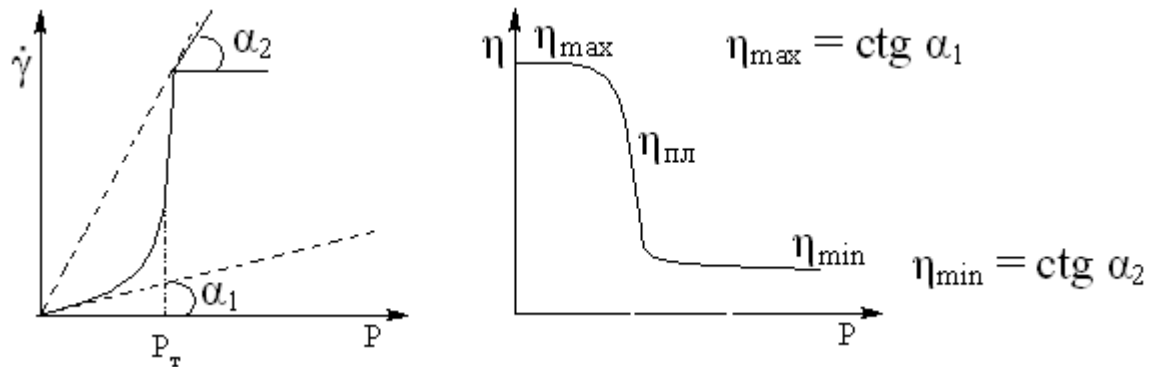
$$\eta = (P_T + \eta_{\text{пл}} \cdot \dot{\gamma}) / \dot{\gamma} = \eta_{\text{пл}} + (P_T / \dot{\gamma})$$

Ньютоновская вязкость  $\eta$  учитывает все сопротивление течению, а пластическая вязкость  $\eta_{\text{пл}}$ , является частью ньютоновской и не учитывает прочности структуры, но отражает скорость ее разрушения.

Структурная вязкость коллоидных систем была детально изучена Ребиндером и его школой. Было показано, что при любой скорости течения в коагуляционной структуре протекают два противоположных процесса – разрушение и восстановление. Равновесное состояние между этими

процессами в установившемся потоке характеризуется эффективной вязкостью.

Для реальных коллоидных систем по Ребиндеру кривые течения и зависимости  $\eta$  от  $P$  влияют следующим образом.



На кривой можно выделить **три участка**:

I – участок ползучести (при малых напряжениях сдвига вязкость имеет наибольшее значение, течение системы происходит без разрушения структуры, так как разрушения успевают **тиксотропно восстановиться**);

II – участок пластического течения, определяемый пластической **вязкостью  $\eta_{пл}$** ;

III – участок ньютоновского течения – вязкость уменьшается до предельного значения  **$\eta_{min}$** , отвечающее полному разрушению структуры.

# Лекция № 7

## Тема: Электрические свойства дисперсных систем

### 1. Образование и строение двойного электрического слоя

объединенное уравнение I и II начал термодинамики

$$dy = - SdT + Vdp + \sigma dS + \sum \mu_i d_i + \phi dq$$

смачив. адгезия      капиллярн. поднятие      адсорбция

в энергию Гиббса    в теплоту    в мех. работу    в хим. энергию    в электрич. энергию

$\phi$  – электрический потенциал;  
 $q$  – количество электричества.

Поверхностная энергия может переходить в электрическую. В результате взаимодействия соприкасающихся фаз благодаря избыточной поверхностной энергии возникает двойной электрический слой:

1 - потенциалопределяющие ионы; 2 - противоионы.

Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии вызывает определенное ориентирование полярных молекул, ионов и электронов в поверхностном слое, вследствие чего соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины. Так возникает двойной электрический слой на межфазной поверхности, обуславливающий различные электроповерхностные явления.

Различают три возможных механизма образования двойного электрического слоя.

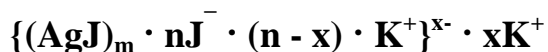
I. Двойной электрический слой образуется в результате перехода ионов или электронов из одной фазы в другую – **поверхностная ионизация**. Например, с поверхности металла в газовую фазу переходят электроны. Поверхность металла заряжается положительно, а газовая фаза – отрицательно, и таким образом образуется двойной электрический слой. Другой пример – малорастворимое соединение AgJ, диспергируемое в воде. При растворении AgJ в воду преимущественно переходят ионы серебра, т. к. они сильнее гидратируются, чем иодид-ионы. В результате поверхность AgJ будет иметь некоторый избыток отрицательных ионов йода (потенциалопределяющих ионов), который будет нейтрализован избытком

ионов серебра в прилегающем водном слое (противоионов). Если же в воду добавить соль  $\text{AgNO}_3$  (хорошо растворимую), то увеличивается электрохимический потенциал ионов серебра, и с поверхности  $\text{AgJ}$  в воду будут переходить иодид-ионы, а поверхность зарядится положительно (избыток ионов  $\text{Ag}$ ). Противоионы –  $\text{J}^-$ .

## **II. Образование двойного электрического слоя происходит благодаря адсорбции.**

Двойной электрический слой может образоваться в результате избирательной адсорбции в межфазном слое ионов электролитов, не входящих в состав веществ, образующих фазы. Например, система вода-металл. Добавление в эту систему раствора  $\text{NaCl}$  приводит к избирательной адсорбции хлорид-анионов на поверхности металла, а в близлежащем слое накапливаются ионы натрия. Таким образом, на межфазной поверхности образуется двойной электрический слой. Если адсорбируется ионогенное ПАВ (т.е. диссоциирующее на ионы), то на поверхности металла преимущественно адсорбируются органические, а противоионы (неорганические) формируют двойной слой со стороны водной фазы, т.к. сильнее с ней взаимодействуют.

На границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, например «вода-бензол» под действием ионогенных ПАВ (электролитов) может также образоваться двойной электрический слой. На поверхности бензола будет адсорбироваться органическая часть молекулы ПАВ, а в водной фазе – полярная группа.



## **III. Двойной электрический слой может образовываться в результате адсорбции недиссоциирующих полярных молекул.** Это в том случае, если межфазная поверхность образована веществами, не способными обмениваться зарядами (неэлектролитами). Двойной электрический слой может образовываться благодаря ориентированию полярных молекул сопряженных фаз в результате их взаимодействия.

Когда в формировании двойного электрического слоя не принимают участия электролиты, для определения знака заряда на поверхности пользуются правилом Кёна:

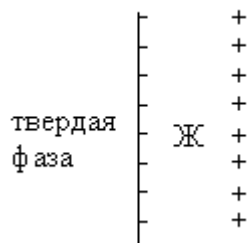
Из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость.

Поэтому многие вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей очень высокую  $\epsilon$ , заряжаются отрицательно.

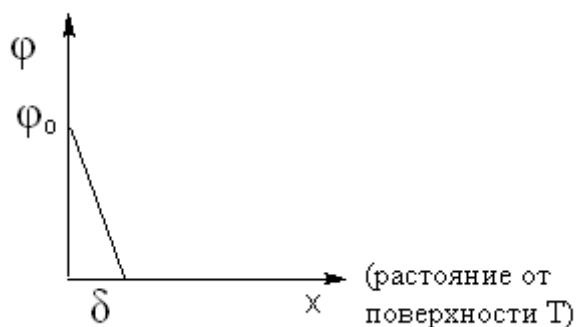
Представления о строении двойного электрического слоя за 100 лет из развития претерпели существенные изменения.

Впервые Гельмгольц и Геррен представили строение двойного электрического слоя по аналогии со строением плоского конденсатора.





Как и в плоском конденсаторе, на границе соприкасающихся фаз заряды располагаются в виде двух рядов разноименных ионов. Толщина слоя приблизительно равна молекулярным размерам или размерам сольватированных ионов. Поверхностный заряд  $q_s$  определяется в соответствии с теорией плоского конденсатора:



$$q_s = (\epsilon_0 \cdot \epsilon) \cdot \Phi_0 / \delta$$

$\epsilon_0$ - электрическая постоянная  $8,854 \cdot 10^{-12}$ ; Ф/м

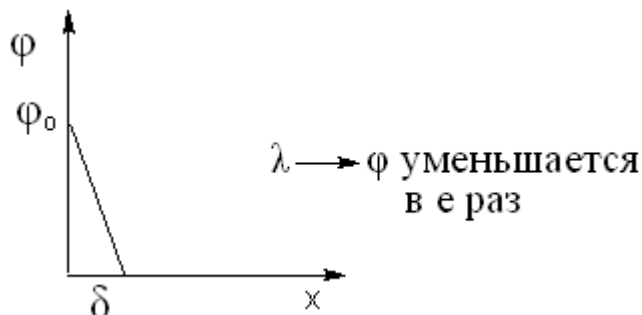
$\epsilon$ - относительная диэлектрическая проницаемость

$\Delta$ - толщина двойного электрического слоя

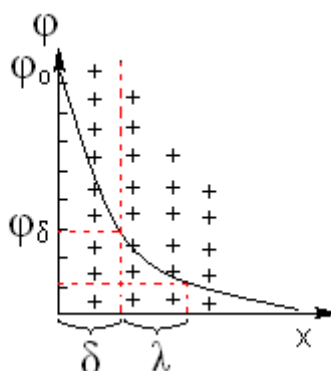
$\Phi_0$ - электрический потенциал (разность потенциалов между дисперсной фазой и раствором)

Такое строение двойного электрического слоя возможно при отсутствии теплового движения ионов, что в реальных системах невозможно.

Поэтому Гуи и независимо от него Чепмен предположили, что двойной электрический слой имеет размытое (диффузное) строение, и все противоионы находятся в диффузной части слоя.



Современная теория строения двойного электрического слоя основана на представлениях Штерна. Она объединяет две предыдущие теории. Согласно этой современной теории слой противоионов состоит из двух частей:



- слоя Гельмгольца (адсорбционный слой) толщиной  $\delta$  не более диаметра гидратированных ионов, его составляющих;

- слой Гуи, который называется диффузионный слой с потенциалом  $\phi_\delta$  и толщиной  $\lambda$ .

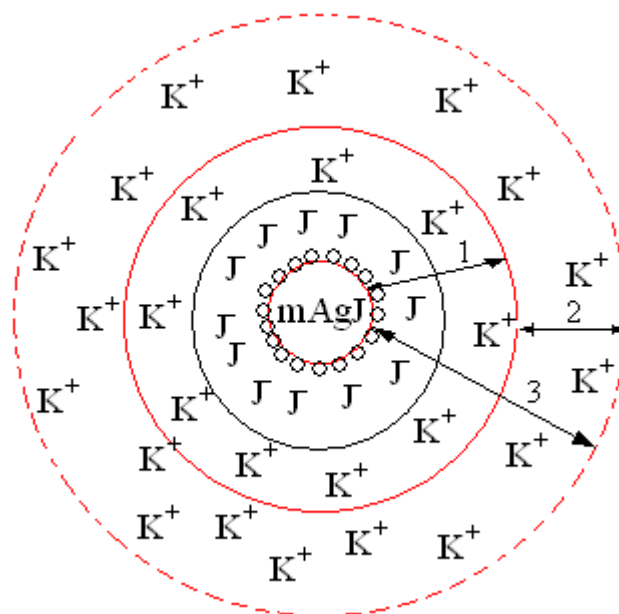
Потенциал в диффузионной части двойного Электрического слоя не может зависеть линейно от расстояния, так как ионы в нем распределены неравномерно.  $\lambda$  возрастает с ростом температуры и  $\epsilon$  среды и уменьшается с введением постороннего электролита.

Таким образом, двойной электрический слой состоит из ионов одного знака, относительно прочно связанных с дисперсной фазой (потенциалоопределяющие ионы), и эквивалентного количества противоположно заряженных ионов, находящихся в жидкой дисперсионной среде вблизи межфазной поверхности (противоионы).

### Строение коллоидных систем

Рассмотрев образование и строение двойного электрического слоя, изучим строение коллоидных частиц (вместе с двойным электрическим слоем), которые называются мицеллами.

Например, образование лиозоля  $\text{AgI}$  при добавлении разбавленного раствора  $\text{AgNO}_3$  к разбавленному раствору  $\text{KI}$ . Учитывая теории образования двойного электрического слоя за счет адсорбции ионов на межфазной поверхности и пользуясь правилом Фаянса- Панета (в первую очередь адсорбируются ионы, имеющие одинаковый состав с твердой фазой), строение такой мицеллы можно представить следующей схемой:



$mAgJ$  – агрегат;

$mAgJ \cdot nJ$  – ядро мицеллы;

1 – адсорбционный слой;

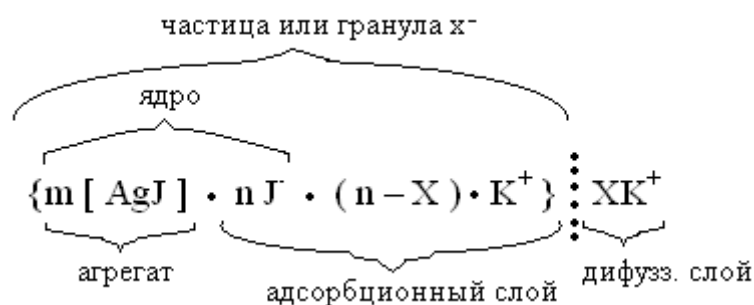
2 – диффузионный слой;

3 – двойной электрический слой.

$nJ$  – потенциалопределяющие ионы;

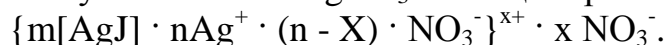
$K^+$  – противоионы.

Формулу мицеллы  $AgJ$  при избытке  $KJ$  можно выразить следующей формулой:



Заряд частицы – отрицательный

В случае избытка  $AgNO_3$  частица заряжается положительно:

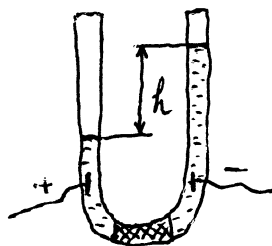


### Электрокинетические явления

Электрокинетические явления были открыты профессором Московского университета Рейссом в 1808 году при исследовании электролиза воды. Рейсс поставил два эксперимента:

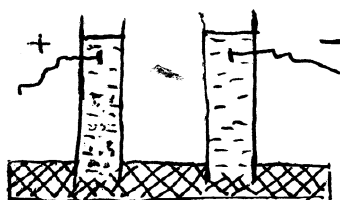
1. Использовал U-образную пробирку, перегороденную в нижней части диафрагмой из кварцевого песка и заполненную водой. При наложении электрического поля он обнаружил движение жидкости в сторону отрицательно заряженного электрода, происходящее до тех пор, пока не

устанавливалась определенная разность уровней жидкостей  $h$ . Так как без диафрагмы движение жидкости отсутствовало, то Рейс сделал вывод, что жидкость заряжается при контакте с частицами кварца.



**Явление перемещения жидкости в пористых телах под действием электрического поля получило название электроосмоса.**

2. Рейс погрузил в глину две стеклянные трубки, заполнил их водой и после наложения электрического поля наблюдал перемещение частиц глины в жидкости в направлении положительно заряженного электрода.

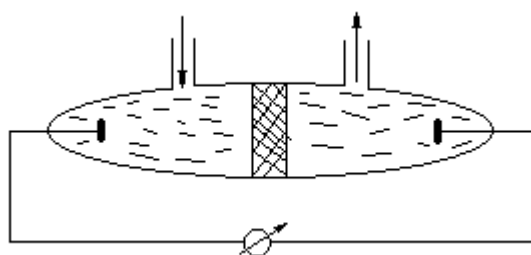


**Явление перемещения частиц дисперсной фазы в электрическом поле получило название электрофореза.**

Таким образом, было обнаружено, что частица имеет заряд, противоположный по знаку заряду жидкости.

Первые количественные исследования электроосмоса были выполнены Видеманом (1852 год).

3. В 1859 году Квинке показал, что существует явление, обратное электроосмосу, т.е. **при течении жидкости через пористое тело под влиянием перепада давлений возникает разность потенциалов.** Это явление получило название потенциала течения.



4. Количественное исследование эффекта, обратного электрофорезу, впервые было выполнено Дорном. В 1878 году он измерял возникающую разность потенциалов при седиментации частиц суспензии кварца в центробежном поле.

**Явление возникновения разности потенциалов при осаждении дисперсной фазы получило название потенциала седиментации или оседания (или эффект Дорна).**



Все эти явления по причинно-следственным признакам делят на две группы:

1. Явления электроосмоса или электрофореза- движение фаз вызывается электрической разностью потенциалов.
2. Потенциал течения и потенциал седиментации – возникновение электрической разности потенциалов обусловлено движением фаз.

### Электрокинетический потенциал

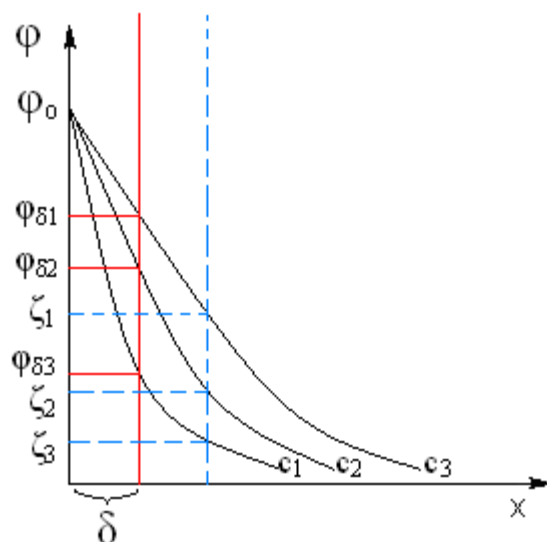
Рассмотренные электрокинетические явления в дисперсных системах возможны при наличии на границе раздела фаз двойного электрического слоя, имеющего диффузное строение.

При относительном перемещении фаз независимо от причин, его вызвавших, происходит разрыв двойного электрического слоя по плоскости скольжения. Плоскость скольжения обычно приходит по диффузионному слою, и часть его ионов остается в дисперсной среде. В результате дисперсионная среда и дисперсная фаза оказываются противоположно заряженными.

Потенциал, возникающий на плоскости скольжения при отрыве части диффузного слоя, называется электрокинетическим потенциалом или  $\zeta$ -потенциалом (дзета-потенциалом).

Плоскость скольжения может находиться на разном расстоянии от межфазной поверхности. Это расстояние зависит от скорости движения фаз, вязкости среды, природы фаз и других факторов. Соответственно, от этих же факторов зависит и электрокинетический потенциал.

В общем случае,  $\zeta$  – потенциал всегда меньше потенциала диффузионного слоя  $\phi_\delta$ , и это различие тем больше, чем меньше протяженность, т.е. толщина диффузионного слоя  $\lambda$ .



Пунктиром показана плоскость скольжения.

$c_1, c_2, c_3$  – концентрации индифферентного электролита  $c_1 < c_2 < c_3$ .

$\delta$  – толщина адсорбционного слоя.

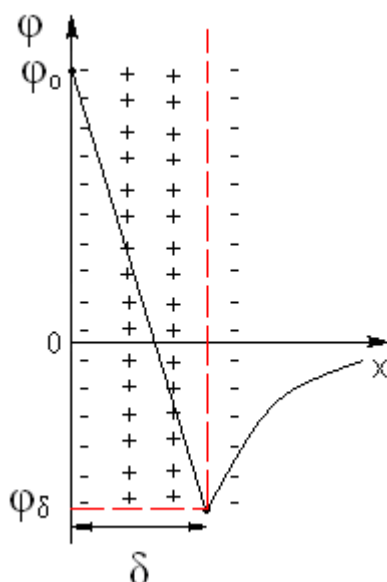
Введение в систему индифферентного электролита, увеличение заряда его ионов и концентрации приводит к уменьшению толщины диффузного слоя и, соответственно, снижению электрокинетического потенциала. Потенциал этот будет снижаться с понижением температуры и с уменьшением диэлектрической проницаемости среды.

$\zeta$ - потенциал сильно зависит от природы поверхности контактирующих фаз. В этом отношении можно выделить два крайних положения: активные и инертные поверхности. Активную поверхность имеют полиэлектролиты-полимеры, содержащие ионогенные группы, степень диссоциации которых и определяет заряд поверхности. На активных поверхностях (оксиды, лития, алюминия, железа и другие)  $\zeta$ - потенциал может достигать значение 100 мВ и более. Инертные поверхности лишены ионогенных групп, и заряд на них возникает в результате специфической адсорбции ионов (графит, уголь).

Специфическая адсорбция может вызвать и уменьшение  $\zeta$ - потенциала, если специфически адсорбируются противоионы, так как они имеют заряд, противоположный заряду поверхности. Такая адсорбция может привести к перезарядке поверхности, т.е. к такому положению, когда потенциал диффузного слоя и  $\zeta$ - потенциал будут иметь знаки межфазного потенциала.

Значительное влияние на  $\zeta$ - потенциал оказывает рН- среды, так как ионы  $H^+$  и  $OH^-$  обладают высокой адсорбционной способностью и способны перезарядить поверхность.

Явление перезарядки лучше показать графически.



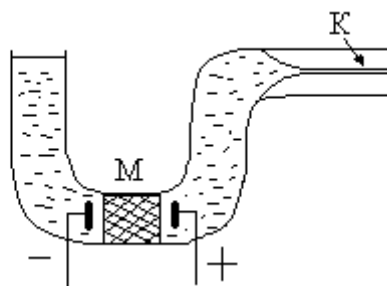
Специфическая адсорбция зависит от сродства адсорбируемых ионов к поверхности, их способности образовывать недиссоциирующие поверхностные соединения.

Сильно адсорбирующиеся ионы в плотном слое иногда способны не только полностью скомпенсировать поверхностный потенциал, но и создать избыточный заряд со знаком заряда противоионов. Это и называется перезарядкой. При перезарядке наблюдается смена противоионов в диффузном слое на ионы с зарядом другого знака. Поверхностные потенциалы  $\Phi_0$  и  $\Phi_\delta$  имеют разные знаки.

Электрокинетический потенциал можно определить, проводя и наблюдая электрокинетические явления.

### Электроосмос

Электроосмос удобно изучать с помощью прибора, изображенного на рисунке.



Прибор представляет собой U-образную трубку, в одно колено которой впаян капилляр **К** для точного определения количества движущейся жидкости. Между электродами располагается пористая мембрана **М** (из силикагеля, глинозема и других). В прибор наливают воду или водный раствор и отмечают уровень жидкости в капилляре. Если к электродам приложить разность потенциалов, то противоионы диффузного слоя, энергетически слабо связанные с поверхностью твердой фазы, будут перемещаться к соответствующему электроду и увлекать за собой дисперсионную среду.

Гельмгольц и Смолуховский установили зависимость между скоростью переноса жидкости  $\zeta$ - потенциалом:

$$u_o = (\epsilon_o \cdot \epsilon \cdot E \cdot \zeta) / \eta \quad \text{—уравнение Гельмгольца – Смолуховского.}$$

$u_o$ - линейная скорость жидкости относительно мембраны;

$E$ - напряженность электрического поля;

$\epsilon_o$ - электрическая постоянная ,  $8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м;

$\epsilon$ - относительная диэлектрическая проницаемость;

$\eta$ - вязкость.

Из уравнения:

$$\zeta = (u_o \cdot \eta) / (\epsilon_o \cdot \epsilon \cdot E)$$

$u_o/E$  – электроосмотическая подвижность,  $u_o/E = (v \cdot \chi) / I$

Где  $v$ - объемна скорость течения жидкости;

$\chi$ - удельная электропроводность;

$I$ - сила тока.

$$\zeta = (v \cdot \chi \cdot \eta) / (\epsilon_o \cdot \epsilon \cdot I)$$

По экспериментально найденным величинам  $v$ ,  $\chi$ ,  $\eta$  и  $I$  можно рассчитать  $\zeta$ - потенциал.

Следующие ограничения для применения этого уравнения:

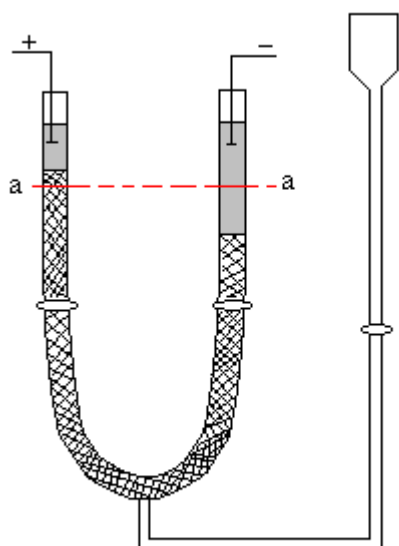
1. Толщина двойного электрического слоя значительно меньше радиуса пор, капилляров твердой фазы.

### Электрофорез

Электрофорез можно наблюдать в седиментационно устойчивых дисперсных системах.

В отличие от электроосмоса при электрофорезе можно непосредственно измерять скорость движения частиц.





В качестве прибора для исследования электрофореза используют U-образную трубку, в колена которой выставлены электроды. U-образную трубку заполняют до уровня «а-а» исследуемым золем, на поверхность которого наливают контактную жидкость (дисперсионную среду) и включают электрическую цепь. Через определенные промежутки времени отмечают степень перемещения золя к соответствующему электроду, т. е. уровень золя в обоих коленах трубки.

Скорость перемещения частиц дисперсной фазы определяется значением  $\zeta$ - потенциала на частицах твердой фазы.

Также применимо уравнение Гельмгольца-Смолуховского:

$$\zeta = (u_o \cdot \eta) / (\epsilon_o \cdot \epsilon \cdot E)$$

$u_o$ - линейная скорость движения частиц;

$\frac{u_o}{E}$  – электрофоретическая подвижность.

#### Практическое использование электрокинетических явлений

1. Нанесение покрытий на различные поверхности электрофоретическим методом (автоматы, линии грунтовки кузовов автомобилей).
2. Электрофорез используется в медицине и биологии при выявлении биохимической и физиологической роли различных высокомолекулярных соединений, белков.
3. Фракционирование полимеров, белков.

4. Электроосмос используется для удаления влаги при осушке объектов (зданий, сыпучих материалов, большой расход электроэнергии).
5. Электрофорез используется для разрушения аэрозолей (удаление дыма и т.д.)

# Лекция №8

## Тема: Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем

### ПЛАН

1. Факторы устойчивости лиофобных дисперсных систем.
2. Теория коагуляции Смолуховского.
3. Основы теории ДЛФО.

### 1. Факторы устойчивости лиофобных дисперсных систем

Устойчивость дисперсных систем- это постоянства их свойств во времени:

- дисперсности;
- распределения по объему частиц дисперсной фазы;
- межчастичного взаимодействия.

Проблема устойчивости дисперсных систем является одной из важнейших в коллоидной химии.

По предложению Пескова, устойчивость дисперсных систем подразделяют на два вида:

1. Устойчивость к осаждению дисперсной фазы - **седиментационная устойчивость** (устойчивость к осаждению частиц).

2. Устойчивость к агрегации частиц дисперсной фазы - **агрегативная устойчивость**.

По отношению к агрегации системы могут быть термодинамически устойчивы и кинетически устойчивы.

Термодинамически устойчивые системы образуются в результате самопроизвольного диспергирования одной из фаз - **лиофильные системы**.

Термодинамически неустойчивые дисперсные системы получили название **лиофобных**.

Лиофобные системы обладают различной кинетической устойчивостью к агрегации частиц.

Агрегация частиц происходит за счет самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии вследствие уменьшения удельной поверхности.

**Укрупнение частиц** может идти двумя путями:

- изотермическая перегонка;
- коагуляция.

В лиофобных системах агрегативная устойчивость носит кинетический характер, и судить о ней можно по скорости процессов, вызываемых избытком поверхностной энергии. Наибольшее значение имеет процесс

коагуляции, зависящий от свойств поверхностных слоев, окружающих частицы.

По природе этих слоев и механизму их отталкивающего действия классифицируют факторы устойчивости. Основными факторами будут те, которые снижают поверхностное натяжение. Эти факторы относят к термодинамическим. Они уменьшают вероятность эффективных соударений между частицами, создают потенциальные барьеры, замедляющие или даже исключают процесс коагуляции. Но помимо термодинамических факторов в системе действуют и кинетические.

Кинетические факторы, снижающие скорость коагуляции, связаны в основном с термодинамическими свойствами среды.

Различают следующие **термодинамические и кинетические факторы устойчивости дисперсных систем.**

1. **Электростатический фактор** – связан с уменьшением межфазного натяжения; происходит вследствие образования двойного электрического слоя на поверхности частиц (термодинамический).
2. **Адсорбционно-сольватный фактор** – уменьшение межфазного натяжения происходит при взаимодействии частиц дисперсной фазы со средой в соответствии с уравнением Дюпре, для работы адгезии и адсорбционным уравнением Гиббса (термодинамический).
3. **Энтропийный фактор** – стремление дисперсной фазы к равномерному распределению по всему объему системы (за счет диффузии и броуновского движения) (термодинамический).
4. **Структурно-механический фактор.** Заключается в том, что на поверхности частицы имеются «пленки», обладающие упругостью и механической прочностью, разрушение которых требуют энергии и времени (кинетический).
5. **Гидродинамический фактор.** Заключается в снижении скорости коагуляции при изменении вязкости среды и плотности дисперсной фазы и дисперсной среды (кинетический).

В реальных системах обычно действуют несколько факторов.

## **2. Коагуляция лиофобных дисперсных систем.**

### **Теория Смолуховского**

Процесс коагуляции происходит в термодинамически неустойчивых коллоидных системах. Скорость коагуляции может быть самой различной: от нескольких секунд до многих суток и даже лет.

Польским ученым Смолуховским была рассмотрена кинетика коагуляции монодисперсных зольей со специфическими частицами, которые сталкиваются между собой под действием броуновского движения. Смолуховский предполагал, что в результате коагуляции взаимодействие происходит только между двумя частицами, так как вероятность столкновения большего числа частиц очень мала. Поэтому процесс такой коагуляции можно свести к теории бимолекулярных химических реакций.

Согласно теории кинетики коагуляции, различают быструю и медленную коагуляцию.

При быстрой коагуляции все столкновения частиц приводят к слипанию частиц.

При медленной коагуляции вследствие того, что на поверхности коллоидных частиц частично сохранился двойной электрический слой или сольватная оболочка, слипание частиц происходит лишь в результате особо удачных сближений.

Смолуховский предложил теорию быстрой коагуляции, принимая, что все столкновения между частицами приводят к их агрегации. Но это возможно только тогда, когда энергия соударения частиц превышает среднюю энергию, необходимую для их слипания  $\Delta E$ , называемую потенциальным барьером.

Эффективность соударения пропорциональна фактору Больцмана.

Проводя аналогию с теорией активных соударений, необходимо учесть стерический множитель  $P$ , учитывающий благоприятные расположения частиц при столкновении, их форму, размеры.

Тогда скорость коагуляции в данный момент времени  $\tau$  равна:

$$-d v_{\Sigma} / d\tau = 4\pi DRP \exp [-(\Delta E / RT)] v_{\Sigma}^2,$$

где  $v_{\Sigma}$  – суммарная концентрация частиц;

$D$  – коэффициент диффузии;

$R$  – расстояние между двумя частицами;

$P$  – стерический множитель;

$\Delta E$  – потенциальный барьер;

$k$  – постоянная Больцмана;

$T$  – температура.

Если сравнить это уравнение с уравнением для скорости бимолекулярной реакции:

$$-d v_{\Sigma} / d\tau = K v_{\Sigma}^2,$$

то по аналогии константа скорости коагуляции выразится соотношением:

$$K = 4\pi DRP \exp [-(\Delta E / RT)].$$

Общее число частиц в процессе коагуляции уменьшается по закону бимолекулярных реакций. Проводя интегрирование этого уравнения  $dv_{\Sigma}$  от  $v_0$  до  $v_{\Sigma}$  при изменении  $\tau$  от 0 до  $\tau$ ; получим

$$v_{\Sigma} = v_0 / (1 + K v_0 \tau),$$

где  $v_0$  – первоначальное число частиц в дисперсной системе;

$v_{\Sigma}$  – число частиц к моменту времени  $\tau$  с начала коагуляции.

Константу скорости коагуляции теоретически определить трудно, поэтому Смолуховский ввел понятие **времени половинной коагуляции**  $\theta$  –

это время коагуляции, в течение которого общая концентрация частиц уменьшается до половины от начальной концентрации первичных частиц:

$$\begin{aligned}v_o / 2 &= v_o / (1 + K v_o \theta); \\2 &= 1 + K v_o \theta \\v_\Sigma &= v_o / (1 + \tau / \theta).\end{aligned}$$

Уравнение широко используется для обработки экспериментальных результатов по кинетике коагуляции.

Рассмотрим теперь **константу скорости быстрой коагуляции**.

При быстрой коагуляции  $\Delta E=0$ , а  $P=1$ :

$$K_6 = 4\pi DR$$

$$R = 2r, D = kT / 6\pi\eta r,$$

где  $\tau$  - радиус сферической частицы.

$$K_6 = 4kT / 3\eta$$

$$\theta_6 = 3\eta / 4kT v_o$$

**При быстрой коагуляции  $K_6$  зависит только от температуры и вязкости среды.** А вязкость с ростом температуры для жидкостей, как правило, уменьшается, обуславливая еще более резкую зависимость  $K_6$  от  $T$ .

Таким образом агрегативная устойчивость систем увеличивается с ростом вязкости системы, понижением температуры и концентрации дисперсной фазы (т. к.  $\theta \sim 1/v_o$ ).

**Для медленной коагуляции  $\Delta E \neq 1$ ,  $P \neq 1$  – необходимо учитывать эффективность соударений:**

$$\begin{aligned}K_M &= K_6 \cdot P \cdot \exp [-(\Delta E / RT)]. \\K_M &= (4kT / 3\eta) \cdot P \cdot \exp [-(\Delta E / RT)].\end{aligned}$$

Теория кинетики коагуляции Смолуховского было блестяще подтверждено Зигмонди и другими учеными, несмотря на ее допущения.

Мюллер продолжил эту теорию – для полидисперсных золь. Он сделал вывод, что полидисперсные золи коагулируют быстрее, чем монодисперсные. Крупные частицы выступают в роли зародышей коагуляции. Частицы в форме палочек коагулируют быстрее, чем сферические.

### 3. Основы теории ДЛФО

Устойчивость и коагуляция связаны непосредственно с взаимодействием частиц дисперсной фазы между собой. Поэтому в основе любой теории устойчивости лежит соотношение между силами притяжения и отталкивания частиц.

Существует единое мнение о природе сил притяжения- это **межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса.**

Силы отталкивания между частицами могут иметь разную природу, соответствующую факторам устойчивости.

Было предложено несколько теорий, объясняющих устойчивость дисперсных систем. Наиболее широкое признание получила теория, учитывающая электростатические силы отталкивания и молекулярные силы притяжения. Эта теория удовлетворительно описывает закономерности поведения типично лиофобных дисперсных систем, для которых можно пренебречь адсорбционно-сольватным фактором устойчивости. Эта теория была разработана советскими учеными **Дерягиным и Ландау в 1937-1944 гг. и несколько позднее независимо от них голландскими учеными Фервеем и Овербеком.**

Сущность теории ДЛФО сводится к тому, что общая энергия взаимодействия двух частиц равна сумме энергии электростатического отталкивания и молекулярного притяжения.

Энергия электростатического отталкивания между частицами возрастает с уменьшением расстояния  $h$  между ними по экспоненциальному закону:

$$U_0 = (64 \cdot c_0 \cdot R \cdot T / \chi) \cdot \gamma^2 \cdot e^{-\chi h} = a \cdot e^{-\chi h}$$

$\chi$  – величина, обратная толщине диффузной части двойного электрического слоя;

$c_0$  – концентрация противоионов в растворе;

$\gamma = (\exp [zF\phi_\delta / (2RT)] - 1) / (\exp [zF\phi_\delta / (2RT)] + 1)$ ;

$z$  -заряд противоионов;

$\phi_\delta$  – потенциал диффузной части двойного электрического слоя.

Энергия притяжения между частицами обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними:

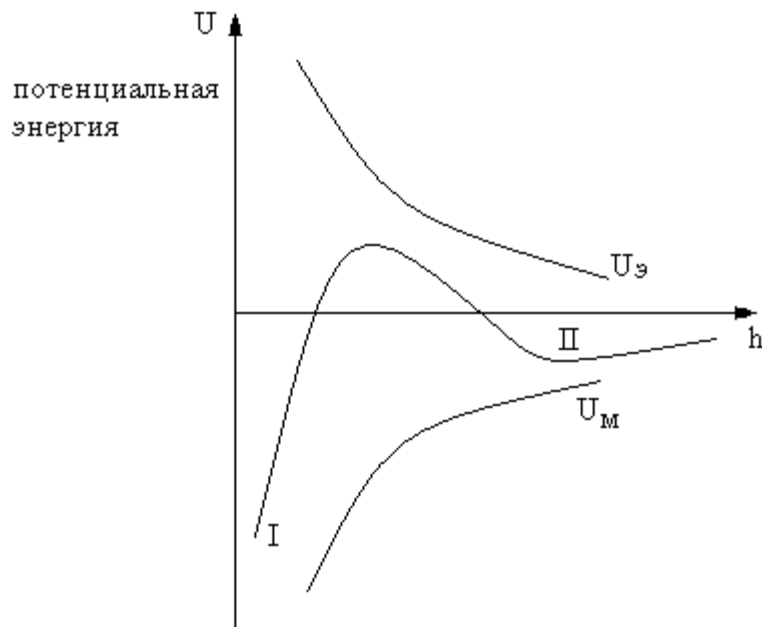
$$U_m = - \pi n^2 c / 12 h^2, \quad U_m = -v \cdot (1/h^2).$$

$c$  – const;

$n$  – число молекул (атомов) в единице объема частицы

Общая энергия взаимодействия будет складываться из энергии притяжения и энергии отталкивания, согласно вышеприведенным соотношениям. Эти соотношения и определяют поведение дисперсных систем. Их устойчивость или скорость коагуляции зависят от знака и значения общей потенциальной энергии взаимодействия частиц.

**Положительная энергия отталкивания  $U_0$**  с увеличением расстояния уменьшается по экспоненциальному закону, а **отрицательная энергия притяжения  $U_m$**  обратно пропорциональна квадрату расстояния.

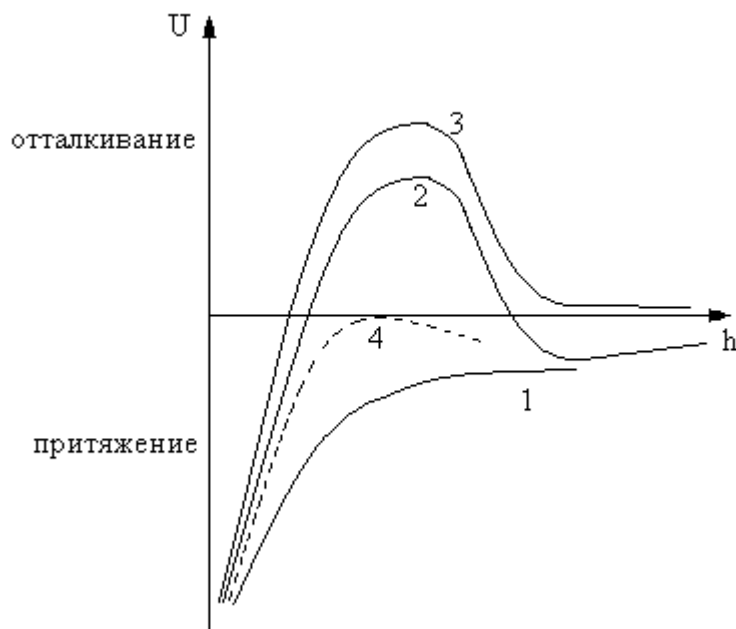


В результате на малых расстояниях (при  $h \rightarrow 0$  и  $U_э \rightarrow \text{const}$ ,  $U_м \rightarrow \infty$ ) и больших расстояниях (экспонента убывает значительно быстрее, чем степенная функция) между частицами преобладает энергия притяжения, а на средних расстояниях - энергия электростатического отталкивания.

Первичный минимум **I** (на кривой) отвечает непосредственному слипанию частиц, а вторичный (**II**) – их притяжению через прослойку среды.

Максимум на средних расстояниях характеризует потенциальный барьер, препятствующий слипанию частиц.

Увеличению потенциального барьера способствует рост потенциала  $\phi_\delta$ . Практика показывает, что уже при  $\phi_\delta = 20$  мВ возникает потенциальный барьер, обеспечивающий агрегативную устойчивость дисперсной системы.



Различают три наиболее характерных вида потенциальных кривых, отвечающих определенным состояниям устойчивости дисперсных систем.



Кривая **1** отвечает такому состоянию дисперсной системы, когда при любом расстоянии между частицами преобладает энергия притяжения над энергией отталкивания. В этом случае наблюдается быстрая коагуляция с образованием агрегатов.

Кривая **2** указывает на наличие достаточно высокого потенциального барьера и вторичного минимума. В системе, находящейся в таком состоянии, происходит быстрая флокуляция частиц на расстояниях, соответствующих вторичному минимуму.

Флокуляция – это образование агрегатов из нескольких частиц, разделенных прослойками среды. Благодаря наличию потенциального барьера частицы во флокулах не имеют между собой контакта и разделены прослойками среды. Такое состояние отвечает обратимости коагуляции. После устранения вторичного минимума возможна пептизация.

Кривая **3** отвечает состоянию системы с высоким потенциальным барьером при отсутствии вторичного минимума. Вероятность образования агрегатов частиц очень мала, и дисперсные системы обладают большой агрегативной устойчивостью.

Теория ДЛФО применима только к тем дисперсным системам, устойчивость которых обеспечивается только электростатическим фактором. В реальных же системах наблюдается в лучшем случае только преобладание какого-то одного фактора. Однако, для водных сред преобладает электростатический фактор, и он связан с механизмом образования двойного электрического слоя.

Так как электростатический барьер определяется, главным образом, электрическим потенциалом и толщиной двойного электрического слоя, то он будет возрастать с увеличением поверхностной дисперсии, количество адсорбируемых потенциалопределяющих ионов, а также с уменьшением взаимодействия противоионов с поверхностью (увеличение толщины двойного слоя).

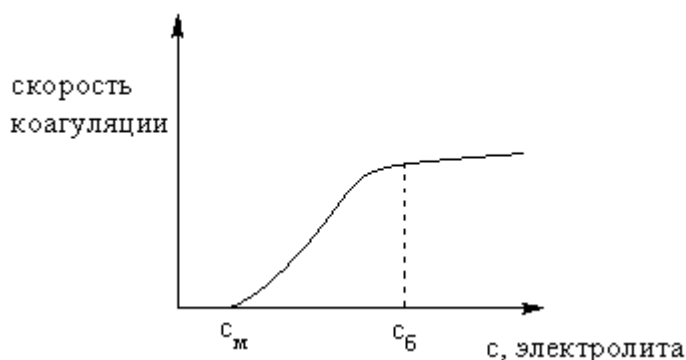
## Лекция №9

### Тема: Закономерности коагуляции гидрофобных дисперсных систем электролитами

Лиофобные системы агрегативно устойчивы, главным образом, благодаря проявлению электростатического фактора стабилизации. Они коагулируют при введении в систему сравнительно небольших количеств любых электролитов. Это установили еще Грэм, Борщов и другие основоположники коллоидной химии.

Наименьшая концентрация электролита, при которой начинается коагуляция (медленная), называется порогом коагуляции.

Быстрая коагуляция требует такой концентрации электролита  $c_\delta$ , после увеличения которой скорость коагуляции остается постоянной ( $\Delta E=0$ ).



Введение электролита в дисперсную систему снижает потенциальный барьер.

Порог коагуляции зависит от многих факторов:

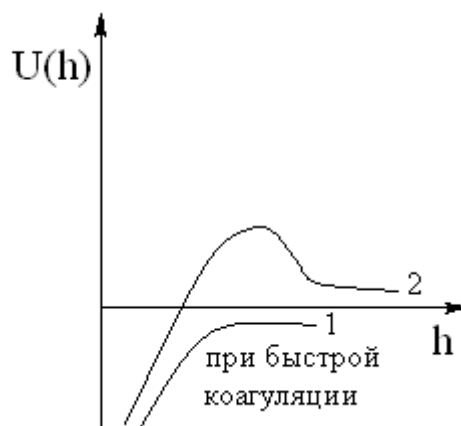
- от метода его фиксирования;
- от метода наблюдения за коагуляцией;
- от концентрации золя и другие.

В соответствии с теорией ДЛФО добавление электролита в дисперсную систему вызывает сжатие двойного электрического слоя у частиц. Вследствие этого частицы могут подойти друг к другу на расстояния, при которых наблюдаются силы притяжения. Снижение толщины двойного электрического слоя сопровождается обменом противоионов этого слоя на вызывающие коагуляцию ионы электролита.

Сжатие двойного электрического слоя может происходить двумя путями:

1. За счет уменьшения потенциала в результате специфической адсорбции ионов добавленного электролита на поверхности частиц — нейтрализационная коагуляция.
2. За счет ограничения диффузии противоионов в раствор в связи с увеличением ионной силы раствора — концентрационная коагуляция.

По теории ДЛФО при концентрации электролита, равной порогу быстрой коагуляции, потенциальная кривая дисперсной системы находится в области отрицательных значений координат. Только ее максимум, отвечающий нулевому потенциальному барьеру, лежит на оси абсцисс.



Таким образом, введение электролита приводит к сжатию двойного электрического слоя и тем самым к понижению энергетического барьера, препятствующего слипанию частиц при их столкновении.

**Сжатие двойного электрического слоя обеспечивают ионы электролита, имеющие противоположный коллоидной частице заряд - это установил Гарди в 1900 году.**

Еще в 1882 г. **Шульце установил, что коагулирующая система тем больше, чем больше заряд этого иона (или валентность, как говорили раньше).** Эта зависимость была подтверждена Гарди и получила название: **правило Шульца - Гарди.** Это правило не предусматривает прямой пропорциональности между зарядом иона и его коагулирующим действием: коагулирующая сила возрастает гораздо быстрее заряда.

Так как коагуляция происходит в результате уменьшения потенциала ДЭС (нейтрализационная) или сжатия диффузной части ДЭС (концентрационная), то можно считать, что при введении электролита меняется потенциал диффузного слоя  $\varphi_\delta$ .

При малых значениях  $\varphi_\delta$ :

$$c_6 = K \cdot (\varphi_\delta)^4 / z^2 \quad \text{— нейтрализационная коагуляция.}$$

$c_6$  — порог быстрой коагуляции;

$z$  — заряд коагулирующего иона;

$K$  — константа.

В области больших потенциалов  $\varphi_\delta$  энергия взаимодействия между частицами практически не зависит от значения  $\varphi_\delta$ :

$$c_6 = \text{const} / z^6 \quad \text{— концентрационная коагуляция.}$$

В соответствии с теорией ДЛФО для систем, имеющих частицы с малым электрическим потенциалом характерна нейтрализационная коагуляция. Для таких систем на их коагуляции сказывается специфическая адсорбция противоионов электролита. Эти ионы проникают в адсорбционный слой и резко снижают потенциал диффузного слоя  $\phi_\delta$  - происходит нейтрализация потенциала  $\phi_0$  в адсорбционном слое. Но это в случае отсутствия перезарядки поверхности частиц. При большом введении электролита может возникнуть перезарядка поверхности частиц, и система переходит во вторую область устойчивости.

Специфичность адсорбции повышается при увеличении заряда противоионов, поэтому увеличивается и нейтрализационная коагуляция.

Если коллоидная система имеет сильнозаряженные частицы (т.е. большой электрический потенциал), то для таких систем характерна концентрационная коагуляция. Этот вид коагуляции наблюдается при добавлении индифферентных электролитов, не способных к специфической адсорбции на поверхности коагулирующих частиц. Однако и при концентрационной коагуляции увеличивается количество ионов адсорбционном слое, но эффект снижения потенциала в нем не является решающим. Главное здесь оставляет процесс сжатия диффузной части двойного электрического слоя за счет введения индифферентного электролита, так как увеличивается ионная сила раствора.

Таким образом, для процесса нейтрализационной коагуляции пороговая концентрация электролита обратно пропорциональна  $z^2$ , а для концентрационной –  $z^6$ .

Правило Шульца - Гарди, найденное экспериментально, дает значение порогов коагуляции для одно-, двух- и трехзарядных ионов:

$$1 : (1/20) : (1/500),$$

а вычисленные по уравнению  $c_0 = \text{const} / z^6$   $1 : (1/64) : (1/729)$ .

Несколько меньшую экспериментальную зависимость, можно объяснить ролью специфической адсорбции с ростом заряда иона и вкладом нейтрализационной составляющей.

Однако теория ДЛФО не учитывает природу противоиона с одинаковым зарядом.

Например, пороги коагуляции уменьшаются в ряду противоионов – катионов:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$  и противоионов – анионов:  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ . Это лиотропные ряды увеличения адсорбционной способности, характеризуют сродство ионов к растворителю (гидратация).

**Т.е. с увеличением радиуса иона коагулирующая способность возрастает.**

У двухзарядных ионов эта зависимость выражена более слабо.

Весьма своеобразно коагулирующее действие проявляется у органических ионов. Положительно заряженные одновалентные ионы

алкалоидов и красителей действуют гораздо сильнее, чем одновалентные неорганические ионы. Это объясняется высокой адсорбционной способностью больших органических ионов. Органические ионы, как и многовалентные ионы, вследствие своей высокой адсорбирующей способности, могут вызвать перезарядку поверхности частиц, и таким образом в определенном диапазоне концентраций вызвать устойчивость первоначально скоагулированного золя. Это явление получило название **«явления неправильных рядов»**. По мере добавления к золю такого электролита вначале наблюдается коагуляция, затем золь становится устойчивым, а затем вновь коагулирует по механизму концентрационной коагуляции.

Иногда проводят коагуляцию смесью электролитов. Коагулирующее действие смесей электролитов часто бывает неаддитивным. Иногда для начала коагуляции требуется смесь электролитов в большем количестве, чем одного из них - это явление **«антагонизма электролитов»**.

Если же смесь электролитов действует эффективнее одного электролита - это явление **«синергизма электролитов»**.

Аддитивность наблюдается обычно при сходстве коагулирующей способности обоих электролитов, т.е. противоионы, заряженные одинаково.

Антагонизм - если имеется большое различие в коагулирующем действии электролитов. Синергизм же трудно объяснить и предсказать.

# Лекция №10

## Тема: Высокомолекулярные соединения и их свойства

Высокомолекулярными соединениями (ВМС) называются вещества, имеющие молекулярную массу от 10000 до нескольких миллионов а. е. м. Размеры молекул ВМС в вытянутом состоянии могут достигать 1000 нм, т.е. соизмеримы с размерами частиц в коллоидных растворах и в микрогетерогенных системах. Температура кипения ВМС значительно выше температуры разложения, поэтому они существуют только в жидком или твердом состоянии. Большой молекулярной массой и гибкостью цепей макромолекул объясняются специфические свойства ВМС и их растворов: способность образовывать волокна и пленки, эластичность, набухаемость.

По происхождению ВМС делятся на натуральные (природные) и синтетические. Натуральные ВМС – это белки (казеин, желатин, яичный альбумин), полисахариды (крахмал, целлюлоза), натуральный каучук. Синтетические ВМС – это полимеры, получаемые в результате химического синтеза. В качестве исходных веществ для получения полимеров используют низкомолекулярные ненасыщенные или полифункциональные соединения – мономеры. Методы синтеза основаны на реакциях полимеризации (получение полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, бутадиенового каучука и др.) и поликонденсации (получение фенолформальдегидных смол, капрона, лавсана, полисилоксанов и др.). Число повторяющихся звеньев в макромолекуле называют степенью полимеризации.

По строению полимерной цепи высокомолекулярные соединения бывают: линейными, разветвленными и пространственными. Линейные полимеры образуются в тех случаях, когда молекулы мономера бифункциональны, причем при росте полимерной цепи функциональность не меняется, например полиэтилен  $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-)_{\text{n}}$ . Линейные полимеры являются высокоэластичными и хорошо растворяются в органических растворителях. 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. При определенных условиях образуются разветвленные полимеры, имеющие боковые ответвления от основной цепи. Они имеют свойства, промежуточные между линейными и пространственными полимерами. Примером может служить крахмал.

При взаимодействии ВМС с растворителем происходит их набухание. Набухание – это процесс поглощения растворителя полимером, объем и

масса которого при этом увеличиваются. Количественной характеристикой набухания является **степень набухания  $\alpha$  или  $K$** :

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad \text{или} \quad K = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%,$$

где  $m_0, V_0$  - масса и объем сухого полимера;  
 $m, V$  - масса и объем набухшего полимера.

По набуханию полимеры разделяются на **ограниченно набухающие** и **неограниченно набухающие**. В случае ограниченного набухания  $m$  и  $\alpha$  достигают постоянных при данной температуре предельных значений и далее не меняются. При неограниченном набухании  $m$  и  $\alpha$  достигают максимальных значений, которые затем уменьшаются за счет растворения полимера. В этом случае набухание является первой стадией растворения.

**Причина набухания – диффузия молекул растворителя в структурную сетку полимера.** Этот процесс возможен в связи с тем, что макромолекулы ВМС упакованы неплотно, а в результате теплового движения гибких цепей между ними периодически образуются весьма малые пространства, в которые могут проникать молекулы растворителя. Так как подвижность малых молекул растворителя во много раз больше подвижности макромолекул, то вначале происходит диффузия молекул растворителя в полимер, что сопровождается увеличением его объема, а уж затем макромолекулы (связь между ними уже заметно ослабилась) отрываются от основной массы вещества и диффундируют в среду.

**Набухание зависит от температуры, давления и природы полимера и растворителя.** Набухание это не простое механическое проникновение молекул растворителя в пустоты полимера, а межмолекулярное взаимодействие, обусловленное сольватацией макромолекул. Поэтому полимер набухает не в любом, а лишь в «хорошем» растворителе, с которым он взаимодействует. **Так, полярные полимеры набухают в полярных жидкостях, например, белки в воде, а неполярные – в неполярных (каучук в бензоле).**

Растворение ВМС является самопроизвольным процессом и приводит к уменьшению свободной энергии системы, поэтому растворы ВМС являются термодинамически устойчивыми системами 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.

**ВМС, способные в растворе диссоциировать с образованием высокомолекулярных ионов, называются полиэлектролитами.** В зависимости от природы содержащихся в полимере групп полиэлектролиты можно разделить на три вида:

1) полиэлектролиты, содержащие кислотную группу, например,  $-\text{COOH}$  или  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ;

2) полиэлектролиты, содержащие основную группу, например,  $-\text{NH}_2$ . Такие вещества в природе не встречаются, но могут быть синтезированы;

3) полиэлектролиты, содержащие одновременно как кислотную, так и основную группы (полиамфолиты). К ним относятся белки, содержащие карбоксильную и аминную группы.

Все высокомолекулярные электролиты растворяются в полярных растворителях. Важнейшими представителями амфотерных полиэлектролитов являются **белки, молекулы которых построены из аминокислот, соединенных пептидными связями**. В кислой среде ионизация карбоксильных групп будет подавлена, и молекула белка приобретает положительный заряд. В щелочной среде молекула белка приобретает отрицательный заряд. 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. **Изоэлектрическая точка белка (ИТБ) – это значение pH, при котором белок переходит в изоэлектрическое состояние**. Так как белок является более сильной кислотой, чем основанием, его ИТБ лежит при  $\text{pH} < 7$ . Так как в ИТБ число ионизированных кислотных и основных групп одинаково, гибкая макромолекула сворачивается в клубок, что приводит к минимуму набухания. При pH больше или меньше ИТБ набухание растет и достигает максимума в кислой среде при  $\text{pH} \approx 3,2$ . В сильно кислой и сильно щелочной среде набухание вновь падает.

На форму макромолекул влияет не только pH среды, но и введение индифферентного электролита. **Вблизи ИТБ соли могут как понижать, так и увеличивать набухание**. При этом решающую роль играют анионы, так как они обладают различным высаливающим действием. **При введении больших количеств электролитов наблюдается выделение ВМС из раствора – процесс высаливания**. Высаливающее действие ионов изменяется соответственно тому порядку, в каком они стоят в лиотропном ряду.

Вязкость растворов полимеров выше вязкости растворов низкомолекулярных соединений и коллоидных растворов тех же концентраций. Вязкость растворов полимеров зависит от природы и температуры растворителя: чем лучше полимер растворяется в данном растворителе, тем выше вязкость раствора. В «плохом» растворителе макромолекулы малосольватированы, свернуты в компактные клубки, и вязкость такого раствора будет низкой.

Вязкость раствора полимера зависит еще и от условий определения. Одни и те же макромолекулы могут находиться в различных конформационных состояниях: от линейных до глобул. Поэтому вязкость



раствора с вытянутыми и ориентированными хаотично макромолекулами выше вязкости раствора с макромолекулами в форме клубков и глобул.

Таким образом, вязкость растворов ВМС, имеющих одинаковый состав, концентрацию и температуру, может быть переменной. Поэтому ее сравнивают с вязкостью растворителя. Для растворов ВМС различают **относительную, удельную, приведенную и характеристическую вязкость**.

**Относительная вязкость**  $\eta_{\text{отн}}$  – это отношение вязкости раствора  $\eta$  к вязкости растворителя  $\eta_0$ :

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}.$$

**Удельная вязкость**  $\eta_{\text{уд}}$  – относительное приращение вязкости растворителя при введении в него полимера:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1.$$

Зависимость удельной вязкости не слишком концентрированных растворов от концентрации обычно удовлетворительно описывается **уравнением Хаггинса**:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = [\eta] + k [\eta] \cdot C,$$

где  $\eta_{\text{уд}} / C$  – *приведенная вязкость*;

$[\eta]$  – *характеристическая вязкость*;

$k$  – константа Хиггинса, зависящая от природы растворителя и не

зависящая от молекулярной массы полимера;

$C$  – концентрация раствора полимера.

При  $C \rightarrow 0$  (в разбавленных растворах):

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{\text{уд}} / C).$$

**Характеристическая вязкость**  $[\eta]$ , отражающая гидродинамическое сопротивление молекул полимера потоку жидкости, может быть определена для разбавленных растворов полимеров графически.

Характеристическая вязкость непосредственно зависит от молекулярной массы полимера ( $M$ ). Связь между  $[\eta]$  и  $M$  обычно удовлетворительно выражается эмпирическим уравнением Марка – Хаувинка:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha},$$

где  $K$  и  $\alpha$  – константы, характерные для исследуемого полимера в данном растворителе.

Данное уравнение позволяет определить молярную массу полимера.

Растворы ВМС в некоторых условиях теряют свою текучесть и переходят в студни. **Студнеобразование или желатинирование** – это

процесс появления и постепенного упрочнения в застудневающей системе пространственной сетки. **Причина застудневания** состоит в возникновении связей (химических и водородных) между отдельными молекулами ВМС, приводящих к образованию пространственной сетки. Факторы, влияющие на процесс студнеобразования: концентрация ВМС в растворе, форма и размер молекул ВМС, температура, время, присутствие индифферентных электролитов, рН среды. **Застудневание белка лучше всего идет при значении рН, отвечающем изоэлектрической точке**, так как при этом по всей длине молекулярной цепи расположено одинаковое число противоположно заряженных ионизированных групп, что способствует установлению связей между отдельными макромолекулами.

Студни обладают свойствами как твердых тел, так и жидкостей. Как твердым телам, им присущи такие механические свойства, как упругость, прочность, эластичность, способность сохранять определенную форму. В студнях содержится большое количество воды, поэтому они проявляют некоторые свойства жидкостей.

**Для студней характерен синерезис – это явление, при котором происходит выделение жидкости (среды) из студня.** При этом студень сохраняет свою форму в сосуде. Причина синерезиса в том, что при образовании студня не достигается еще равновесия системы, и в ней продолжают происходить процессы, связанные с его установлением. Предел, к которому стремится объем студня, зависит от концентрации студня. Синерезис обычно тем больше, чем выше концентрация растворителя в исходном студне. Для студней амфотерных белков максимальный синерезис наблюдается в изоэлектрической точке, т.к. в этом случае молекулы несут равное число разноименных зарядов, что способствует сжатию молекулярной сетки студня. Электролиты, способствующие набуханию, уменьшают синерезис и наоборот. Примеры синерезиса – получение творога, сыра. В получении мармелада синерезис может играть отрицательную роль.

# Лекция №11

## Тема: Молекулярно – кинетические свойства дисперсных систем

### ПЛАН

1. Броуновское движение и его молекулярно – кинетическая природа.
2. Диффузия.
3. Осмотическое давление зольей.
4. Седиментационная устойчивость.
5. Основы седиментационного анализа.

### 1. Броуновское движение и его молекулярно – кинетическая природа

**Броуновское движение** – это тепловое движение частиц в дисперсных системах. Броуновское движение получило название в честь английского ботаника Р. Броуна, обнаружившего в 1827 г., что при наблюдении в микроскоп водной суспензии цветочной пыльцы, происходит хаотичное непрерывное движение этих частиц. Более крупные частицы находились в состоянии постоянного колебания около положения равновесия. Более мелкие частицы перемещались. Колебания и перемещения частиц ускорялись с уменьшением их размера и повышением температуры и не были связаны с какими-то внешними причинами.

Первые предположения о связи открытия Броуна с тепловым движением молекул были сделаны только в конце XIX века Гуи (1888 г.). Теоретически обоснованная интерпретация броуновского движения была дана независимо друг от друга Эйнштейном (1905 г.) и Смолуховским (1906 г.).

Рассмотрим природу броуновского движения.

Молекулы среды (Ж или Г) сталкиваются с частицей дисперсной фазы, в результате чего она получает огромное число ударов со всех сторон. Частицы с большей массой ( $d > 5$  мкм) мало чувствительны к ударам малых молекул среды. А маленькие частицы будут чувствительны к ударам молекул среды, что приводит к тому, что число ударов с разных сторон будет неодинаково. В результате частица в зависимости от размеров приобретает колебательное, вращательное и поступательное движение.

**Таким образом, броуновское движение является следствием молекулярно- кинетического движения в дисперсионной среде.**

Теория броуновского движения сыграла огромную роль в науке. Она позволила экспериментально доказать реальное существование атомов и молекул, а также правильность молекулярно-кинетической теории вообще.

Эта теория явилась убедительным подтверждением правильности материалистического мировоззрения. В коллоидной химии теория броуновского движения оказалась фактически первой количественной теорией в учении о дисперсных системах.

В результате огромного числа ударов, которые наносят молекулы среды коллоидной частице, частица меняет свое направление и скорость весьма часто (за 1 с.  $\approx 10^{20}$  раз). В таких условиях определить истинный путь коллоидной частицы невозможно, но легко определить среднее расстояние, на которое она смещается в единицу времени.

Схематично представляют проекцию движения частицы на плоскость. Но в расчетах берут не само смещение или сдвиг, а величину  $\Delta$  - **среднее квадратичное значение проекции смещения частицы на ось  $x$ , параллельную выбранному направлению:**

$$\Delta = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta^2 \dots}{n}}$$

где  $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ , и ... - отдельные проекции смещения частицы на ось  $x$ ;  
 $n$  – число таких проекций.

## 2. Диффузия

**Диффузия – это самопроизвольно протекающий в системе процесс выравнивания концентрации молекул, ионов или коллоидных частиц под влиянием их теплового хаотического движения.**

Диффузия идет тем быстрее, чем выше температура. Явление диффузии необратимо, оно протекает до полного выравнивания концентраций, т.к. хаотическому распределению частиц отвечает максимальная энтропия системы.

**Эйнштейн и Смолуховский**, постулируя единство природы броуновского и молекулярно-кинетического движения, установили связь **между средним сдвигом частицы и коэффициентом диффузии  $D$ .**

Коэффициент диффузии  $D$  численно равен количеству вещества, продиффундировавшего через единицу площади в единицу времени при градиенте концентраций, равном 1. Единицей измерения является  $[м^2/с]$  или  $[см^2/с]$ .

Для количественного описания диффузии используется **первый закон Фика:**

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

где  $m$  – количество продиффундировавшего вещества;

$\frac{dc}{dx}$  – градиент концентраций;

$S$  – площадь, через которую идет диффузия;

$\tau$  – время диффузии.

Эйнштейн (1908 г.) вывел уравнение, связывающее коэффициент диффузии  $D$  с абсолютной температурой  $T$ , вязкостью дисперсионной среды  $\eta$  и радиусом частиц дисперсной фазы  $r$ :

$$D = \frac{RT}{N_a} \cdot \frac{1}{B} = \frac{kT}{B} \quad \text{- уравнение Эйнштейна}$$

где  $B$  – коэффициент трения;  $B = 6\pi \eta r$ ;

$k$  – постоянная Больцмана;  $k = R / N_a = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;

$R$  – газовая постоянная;  $N_a$  – число Авогадро.

$$D = kT / 6 \pi \eta r$$

Коэффициент диффузии  $D$  прямо пропорционален абсолютной температуре и обратно пропорционален вязкости среды и радиусу частиц дисперсной фазы. Т.к. размеры коллоидных частиц очень велики по сравнению с размерами обычных молекул, коэффициент диффузии в коллоидных системах мал.

Связь между средним квадратичным сдвигом частиц  $\Delta$  и коэффициентом диффузии  $D$  устанавливает уравнение Эйнштейна-Смолуховского:

$$\Delta = \sqrt{2 D \cdot \tau} = \sqrt{k T \cdot \tau / 3 \pi \eta r}.$$

### 3. Осмотическое давление золей

Для достаточно разбавленных коллоидных растворов (золей) осмотическое давление  $\pi$  вычисляют, как и для истинных растворов, по закону Вант - Гоффа:

$$\pi = c \cdot RT,$$

где  $c$  – молярная концентрация растворенного вещества, моль/л.

Только для золей это соотношение записывают несколько по другому: вместо молярной концентрации  $c$  используют частичную концентрацию  $v$  – число частиц в единице объема золя.

$$v = c \cdot N_A$$

Поэтому:

$$\pi = \frac{v}{N_A} \cdot RT = v \cdot k \cdot T,$$

где  $k$  – постоянная Больцмана.

Таким образом, молекулярно-кинетические уравнения, пригодные для истинных растворов, применимы и к коллоидным растворам с той только разницей, что масса молекул заменяется на массу частиц. Особенности осмотического давления лиозолой по сравнению с истинными растворами являются его малые значения и непостоянство во времени. Причина этого в следующем.

Из уравнения  $\pi = v \cdot k \cdot T$  видно, что осмотическое давление увеличивается с ростом числа частиц в единице объема даже при постоянной массе дисперсной фазы (с ростом дисперсности). Если сравнить коллоидный раствор с истинным, то в истинном растворе число частиц в единице объема всегда больше, чем в коллоидном. **Поэтому и осмотическое давление у истинных растворов больше, причем значительно.** Малое осмотическое давление у лиозолой привело Томаса Грема к ошибочному мнению о том, что у коллоидных растворов осмотическое давление отсутствует вовсе.

Непостоянство осмотического давления у лиозолой объясняется явлением агрегации, характерным для коллоидных систем.

Для двух коллоидных систем с одинаковой массовой концентрацией с дисперсной фазы, но разной дисперсностью, будет выполняться соотношение:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{c / (4/3 \cdot (\pi r_1^3 \cdot \rho))}{c / (4/3 \cdot (\pi r_2^3 \cdot \rho))} = \frac{r_2^3}{r_1^3}$$

где  $v = c / V \cdot \rho$ ;  $V = 4/3 \cdot (\pi r^3 \rho)$ ;  
 $V$  – объем одной частицы;  
 $\rho$  – плотность дисперсной фазы;  
 $r_1$  и  $r_2$  – радиусы сферических частиц.

Даже небольшое изменение радиуса частицы вызывает большое изменение осмотического давления. Поэтому при агрегации частиц в лиозоле осмотическое давление сильно падает, т.е. является непостоянным.

Из-за малых значений и непостоянства  $\pi$  осмометрия, а также эбулиоскопия и криоскопия, не применяются для определения частичной концентрации или размеров коллоидных частиц.

Однако в случае растворов ВМС, осмометрические методы можно использовать для определения молекулярной массы этих полимеров. Растворы ВМС обладают устойчивостью в отсутствии электролитов и легко очищаются.

#### 4. Седиментационная устойчивость

При рассмотрении диффузии мы не принимали во внимание влияние гравитационного поля (поля земного притяжения) на систему. Однако для частиц большой массы это влияние учитывать следует, т.к. крупные частицы под действием силы тяжести будут оседать или седиментировать. В результате в системе установится определенное равновесное распределение частиц по высоте, либо, если частицы достаточно тяжелы, то все они выпадут в осадок.

Способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц по всему объему называют **седиментационной или кинетической устойчивостью системы**.

**Грубодисперсные системы (например, суспензия песка в воде) седиментационно неустойчивы и оседают**, т.к. частицы их тяжелы и не могут находиться в состоянии броуновского движения. Наоборот, истинные растворы обладают высокой кинетической устойчивостью, т.к. из-за малых размеров частиц седиментацией в них можно пренебречь, а диффузия приведет к равномерному распределению частиц по всему объему сосуда.

**Коллоидные системы** (лиозоли и микрогетерогенные системы) по устойчивости занимают промежуточное положение. В этих системах имеет место **седиментационно-диффузионное равновесие**. При рассмотрении процессов диффузии в лиозолях мы не учитывали влияние гравитационного поля. Однако в коллоидных растворах седиментация идет, т.к. на частицы действует поле гравитации.

При наличии статистического множества частиц оседание приведет к уменьшению их частичной концентрации  $v$  в верхних слоях и увеличению в нижних слоях, т.е. к возникновению градиента концентраций. В молекулярно кинетической теории известна барометрическая формула Лапласа, характеризующая распределение давления газа по высоте  $h$  :

$$\ln (P_o / P_h) = \frac{mgh}{kT}$$

**Уравнение Лапласа носит название гипсометрического закона (hypsos – высота).**

Французский ученый Перрен применил гипсометрический закон Лапласа для распределения по высоте частиц монодисперсной суспензии и экспериментально определил число Авогадро. Для дисперсных систем зависимость распределения частиц по высоте выражается следующим уравнением:

$$\ln (v_o / v_h) = \frac{mgh}{kT}$$

- **уравнение Лапласа – Перрена.**

Из этого уравнения можно выразить величину  $h$  – высоту, на которой частичная концентрация уменьшается с  $v_o$  до  $v_h$  или в  $v_o / v_h$  раз:

$$h = \frac{kT}{mg} \cdot \ln (v_o / v_h)$$

mg

Эта зависимость осуществляется в монодисперсных системах. В случае полидисперсных систем зависимость распределения, как правило, более сложная.

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

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

## 5. Основы седиментационного анализа

Наблюдение за скоростью оседания частиц в суспензиях – кинетически неустойчивых системах – позволяет сравнительно легко определять размер этих частиц. Методы, позволяющие проводить такие наблюдения, получили название методов седиментационного анализа.

Различают седиментационный анализ в гравитационном поле для суспензий с размерами частиц от 0,1 до 100 мкм и седиментационный анализ в центробежном поле – для дисперсных систем с размером частиц менее 0,1 мкм.

Рассмотрим, как оседает в жидкой среде отдельная твердая частица суспензии, имеющая сферическую форму.

Очевидно, что оседание такой частицы происходит под действием силы тяжести  $P$ , которая с учетом на потерю в весе по закону Архимеда, составляет:

$$P = V \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g ,$$

где  $V$  – объем частицы;  
 $\rho$  – плотность частицы;  
 $\rho_0$  – плотность среды;  
 $g$  – ускорение свободного падения.

Оседанию частице противодействует сила трения  $f$  со стороны жидкости, которая определяется по закону Стокса:

$$f = 6\pi \eta r \cdot u ,$$



где  $\eta$  – вязкость жидкости;  
 $r$  – радиус частицы;  
 $u$  – линейная скорость движения частицы.

Вначале частица движется ускоренно, т.к. при малых скоростях сила тяжести превышает силу трения. По мере увеличения скорости движения сила трения возрастает и в некоторый момент уравнивает силу тяжести, вследствие чего частица начинает двигаться с постоянной скоростью. При стационарном режиме оседания должно соблюдаться равенство:

$$P = F \quad \text{или} \quad V \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g = 6\pi \eta r \cdot u.$$

Для сферической частицы это уравнение принимает вид:

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

Скорость седиментации частицы можно выразить следующим уравнением:

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

Это соотношение показывает, что постоянная скорость седиментации частицы пропорциональна квадрату ее радиуса, разности плотности частицы и среды и обратно пропорциональна вязкости среды. По такому закону происходит осаждение частиц в суспензиях, аэрозолях, эмульсиях.

Радиус частицы можно рассчитать по следующему уравнению:

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

Определив экспериментально скорость седиментации и зная величины  $\eta$ ,  $\rho$  и  $\rho_0$ , по данному уравнению легко рассчитать радиус частицы. Если система монодисперсна, то скорость седиментации можно вычислить, наблюдая за оседанием какой-нибудь одной частицы в микроскоп. Для полидисперсной системы определяют скорость накопления осадка, т.е. устанавливают зависимость между массой выпавшего осадка и временем оседания. Эта зависимость получила название кривой седиментации. Используя графический или аналитический методы расчета, можно определить содержание в полидисперсных системах частиц различного размера.

Рассмотрим условия, при которых соблюдается закон Стокса при седиментации дисперсных систем:

1. Рассмотренные соотношения справедливы, если частицы дисперсной фазы осаждаются независимо друг от друга, что может быть только в

разбавленных системах, поэтому массовая концентрация частиц не должна превышать 1%.

2. Твердые частицы должны иметь сферическую форму.
3. В системе должен отсутствовать турбулентный режим осаждения частиц.
4. Система должна быть агрегативно устойчивой, в ней не должны протекать процессы, приводящие к укрупнению частиц.

Если частицы в суспензиях очень малы и их размер приближается к размерам частиц зелей, то седиментация только под действием гравитационных сил протекает очень медленно. Чтобы провести седиментацию ультрамикроретерогенных систем, русским ученым А.В. Думанским в 1912 г. было предложено использовать центробежное поле. Это удалось осуществить шведскому ученому Сведбергу, который разработал центрифугу с частотой вращения в несколько десятков тысяч оборотов в секунду.

Ускорение процесса оседания частиц центрифугированием применяется при анализе крови, сепарировании молока в молочной и масложировой промышленности.

# Лекция №12

## Тема: Аэрозоли

### ПЛАН

1. Классификация аэрозолей.
2. Методы получения аэрозолей.
3. Общая характеристика аэрозолей.
4. Методы разрушения аэрозолей.
5. Практическое значение аэрозолей.

### 1. КЛАССИФИКАЦИЯ АЭРОЗОЛЕЙ

Коллоидные системы с газовой дисперсионной средой называют аэрозолями. Однако, их дисперсность ниже коллоидной, и более правильное название для этих систем – аэродисперсные системы.

Аэрозоли играют большую роль в природе и в жизни человека. Так, воздух, окружающий Землю, представляет собой наиболее распространенную естественную аэрозольную систему. Специалист-технолог очень часто сталкивается с аэрозолями в своей практической деятельности. Мероприятия по охране окружающей среды, связанные с уменьшением запыленности воздуха, основаны на разрушении аэрозолей.

Отличие аэрозолей от лиозолей обусловлено разреженностью и меньшей вязкостью дисперсионной газовой среды. Поэтому в аэрозолях броуновское движение происходит гораздо более интенсивно, а седиментация идет значительно быстрее, чем в лиозолях. Другое отличие аэрозолей от лиозолей состоит в том, что в газовой среде не может происходить процесс электролитической диссоциации, и следовательно, не может идти образование двойного электрического слоя. Поэтому учение об аэрозолях развивалось самостоятельно, своими собственными путями.

Аэрозоли классифицируют:

1. По агрегатному состоянию дисперсной фазы различают:
  - туманы (Ж/Г);
  - дымы и пыли (Т/Г);
  - смог (Ж+Т/Г) – такая система одновременно является и дымом и туманом.
2. По дисперсности:
  - туманы имеют размер капель от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  см;
  - дымы имеют размер частиц от  $10^{-7}$  до  $10^{-3}$  см;
  - пыли имеют размер частиц более  $10^{-3}$  см.

3. По методам получения различают:
  - конденсационные аэрозоли;
  - диспергационные аэрозоли.

## **2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ**

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

### ***КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ***

Эти методы связаны с образованием в гомогенной системе новой фазы. Обязательным условием ее образования является наличие пересыщенного пара, конденсация которого и приводит к образованию частиц дисперсной фазы. Объемная конденсация пересыщенного пара может происходить в трех случаях:

1. Адиабатическое расширение газа.

Так образуются облака. Теплые массы влажного воздуха поднимаются в более высокие слои атмосферы. Так как там атмосферное давление ниже, то происходит адиабатическое расширение, сопровождающееся охлаждением воздуха и конденсацией водяного пара. На относительно небольшой высоте образуются кучевые облака, в которых вода находится в виде жидких капель. В верхних же слоях атмосферы, где температура более низкая, возникают перистые облака, содержащие кристаллики льда.

2. Смешение газов и паров, имеющих разные температуры.

Так образуются атмосферные туманы. Чаще всего туман появляется при ясной погоде ночью, когда поверхность Земли, интенсивно отдавая тепло, сильно охлаждается. Теплый влажный воздух соприкасается с охлаждающейся Землей или с холодным воздухом вблизи ее поверхности, и в нем образуются капельки жидкости. То же происходит при смешении фронтов теплого и холодного воздуха.

3. Охлаждение газовой смеси, содержащей пар.

Примером такого способа получения аэрозолей является водяной пар, который вырывается из носика кипящего чайника, или масляный аэрозоль, образующийся в воздухе при кипении масла на сковороде.

Кроме того конденсационный аэрозоль может образовываться в результате протекания химических реакций с участием газообразных веществ, ведущих к образованию нелетучих продуктов:

- при сгорании топлива образуются дымовые газы, конденсация которых приводит к появлению топочного дыма;
- при сгорании фосфора на воздухе образуется белый дым ( $P_2O_5$ );
- при взаимодействии  $NH_3$  и  $HCl$  образуется дым  $NH_4Cl$  (тв);

- окисление металлов на воздухе, происходящее в различных металлургических и химических процессах, сопровождается образованием дымов, состоящих из частиц оксидов металлов.

### ***ДИСПЕРГАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ***

Диспергационные аэрозоли образуются при измельчении (распылении) твердых и жидких тел в газовой среде и при переходе порошкообразных веществ во взвешенное состояние при действии воздушных потоков. Аэрозоли можно получить и в результате взрыва. Как правило, методами диспергирования получают гораздо более низкодисперсные и более полидисперсные аэрозоли, чем методами конденсации.

В бытовых условиях почти единственным средством получения жидких и порошкообразных аэрозолей является устройство, называемое «аэрозольной упаковкой». Вещество в нем упаковывается под давлением и распыляется при помощи сжиженных или сжатых газов.

В природе аэрозоли, содержащие капельки жидкой дисперсной фазы, образуются путем диспергирования в результате падения больших масс воды в водопадах.

## **3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЭРОЗОЛЕЙ**

Свойства аэрозолей определяются:

- природой веществ дисперсной фазы и дисперсионной среды;
- частичной и массовой концентрацией аэрозоля;
- размером частиц и распределением частиц по размерам;
- формой первичных (неагрегированных) частиц;
- структурой аэрозоля;
- зарядом частиц.

Для характеристики концентрации аэрозолей, как и других дисперсных систем, используются массовая концентрация и частичная (или численная) концентрация. Массовая концентрация – это масса всех взвешенных частиц в единице объема газа. Частичная концентрация – это число частиц в единице объема аэрозоля. Как бы ни велика была частичная концентрация в момент образования аэрозоля, уже через несколько секунд она не может превышать  $10^3$  частиц/см<sup>3</sup>.

### **РАЗМЕРЫ ЧАСТИЦ АЭРОЗОЛЯ**

Минимальный размер частиц определен возможностью существования вещества в агрегатном состоянии. Так, одна молекула воды не может образовать ни газа, ни жидкости, ни твердого тела. Для образования фазы необходимы агрегаты из 20-30 молекул. Самая маленькая частица твердого вещества или жидкости не может иметь размер меньше  $1 \cdot 10^{-9}$  м. Верхний

предел размеров частиц строго не определен, но частицы крупнее 100 мкм не способны длительное время оставаться взвешенными в воздухе.

В таблице приведены размеры частиц некоторых аэрозолей.

Аэрозоли	Условное обозначение	Размеры частиц, м
Туман (H <sub>2</sub> O)	Ж/Г	$5 \cdot 10^{-7}$
Слоистые облака	Ж/Г	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
Дождевые облака	Ж/Г	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (туман)	Ж/Г	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
ZnO (дым)	Т/Г	$5 \cdot 10^{-8}$
Табачный дым	Т/Г	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$
Топочный дым	Т/Г	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-4}$
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (дым)	Т/Г	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$

### ***ФОРМА ЧАСТИЦ И СТРУКТУРА АЭРОЗОЛЯ***

Жидкие капли аэрозолях всегда имеют сферическую форму, твердые частицы могут иметь самые различные формы. Их можно разделить на три класса.

1. Изометрические частицы, для которых три размера в первом приближении совпадают. К этому классу относятся шарики, правильные многогранники или частицы, близкие к ним по форме.

2. Пластины – частицы, имеющие два больших размера и один малый: лепестки, чешуйки, диски.

3. Волокна – частицы, протяженные лишь в одном направлении и имеющие меньшие размеры в двух других направлениях: иглы, нити или минеральные волокна.

Форма частиц зависит от способа получения и материала.

Частицы аэрозоля могут существовать сами по себе или объединяться в цепочки, которые называют агломератами или флокулами. Плотность частиц в аэрозоле может значительно отличаться от плотности исходного вещества.

### ***ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА***

Аэрозольные частицы, имея малые размеры, обладают развитой поверхностью, на которой могут протекать адсорбция, горение и другие химические реакции. Большая поверхность обуславливает такие физические свойства, как гигроскопичность или способность взаимодействовать с электрическими зарядами.

## ***ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОЗОЛЕЙ***

Оптические свойства аэрозолей подчиняются тем же закономерностям, что и оптические свойства лиозолей, но в аэрозолях они проявляются более ярко за счет большой разности в плотности, а значит и в показателях преломления аэрозольной частицы и газовой среды. Для аэрозолей характерны рассеяние и поглощение света.

Из уравнения Рэлея следует, что красный свет рассеивается гораздо меньше, чем синий и желтый (интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна длине волны в четвертой степени). Если учесть, что аэрозольных частиц в нижних слоях атмосферы намного больше, чем в верхних, становится ясным, почему на восходе и на закате небо окрашивается в багровые тона, а в полдень сияет голубизной. Ведь когда Солнце приближается к горизонту, мы наблюдаем лучи, почти горизонтально расположенные, проходящие через запыленные нижние слои атмосферы, сильно рассеивающие свет, и до нас доходит, главным образом, красный свет. Когда же Солнце стоит высоко, в вертикальном столбе атмосферного воздуха суммарное количество частиц относительно невелико и, следовательно, невелико рассеяние, поэтому солнечный свет мы наблюдаем неискаженным, незначительно рассеивается только коротковолновая (голубая составляющая света), которая и придает небу голубой цвет.

Некоторые, главным образом, металлические или угольные частицы могут поглощать свет. Черный цвет дыма обусловлен тем, что дымовые частицы эффективно поглощают видимые лучи всех длин волн. Белый цвет дыма вызван интенсивным рассеянием его частицами всех видимых длин волн.

Благодаря большой способности рассеивать свет аэрозоли широко применяются для создания дымовых завес. Из всех дымов наибольшей способностью рассеивать и отражать свет обладает дым  $P_2 O_5$ , его маскирующая способность принята за единицу.

## ***МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОЗОЛЕЙ***

Особенности молекулярно-кинетических свойств аэрозолей обусловлены:

- малой концентрацией частиц дисперсной фазы;
- малой вязкостью дисперсионной среды – воздуха;
- малой плотностью дисперсионной среды, гораздо меньше плотности частиц.

Все это приводит к тому, что движение частиц в аэрозолях происходит значительно интенсивнее, чем в лиозолях.

Рассмотрим случай, когда аэрозоль находится в закрытом сосуде (т.е. исключены внешние потоки воздуха), и частички имеют сферическую форму радиусом  $r$  и плотность  $\rho$ . На такую частицу одновременно действуют сила тяжести, направленная вертикально вниз, и сила трения прямо

противоположного направления. Кроме того, частица находится в броуновском движении, следствием которого является диффузия.

Преобладание процесса диффузии или седиментации в аэрозолях определяется размером частиц. Если  $r > 1$  мкм, то в аэрозоле интенсивно идет процесс седиментации, и частицы оседают на дно сосуда. Если  $r < 0,01$  мкм, то в этом случае седиментацией можно пренебречь – идет интенсивная диффузия, в результате которой частицы достигают стенок сосуда и прилипают к ним. Если же частицы сталкиваются между собой, то они слипаются, что приводит к их укрупнению и уменьшению концентрации. Таким образом, из аэрозоля быстро исчезают как очень мелкие, так и очень крупные частицы. Частицы промежуточных размеров обладают максимальной устойчивостью. Поэтому как бы ни велика была численная концентрация частиц в момент образования аэрозоля, уже через несколько секунд она не превышает  $10^3$  част/см<sup>3</sup>.

Для частиц аэрозолей характерно движение частиц в поле температурного градиента в направлении изменения температуры. Этим обусловлены такие явления, как термофорез, термопреципитация и фотофорез.

*Термофорез* – это самопроизвольное движение частиц в направлении снижения температуры. Оно обусловлено тем, что с «горячей» стороны на частицу налетают более быстрые молекулы газа и она смещается в «холодную» сторону. *Термопреципитация* – это осаждение частиц аэрозоля преимущественно на холодных поверхностях, когда вблизи присутствуют горячие тела. Термопреципитацией обусловлено оседание пыли на стенах и потолке вблизи радиаторов, ламп, горячих труб, печей. *Фотофорез* – это передвижение частиц аэрозоля при одностороннем их освещении, является частным случаем термофореза. Для непрозрачных частиц наблюдается положительный фотофорез, т.е. частицы движутся в направлении светового луча. Для прозрачных частиц наблюдается отрицательный фотофорез, причем при увеличении размеров частиц он может переходить в положительный.

## **ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОЗОЛЕЙ**

Электрические свойства аэрозолей значительно отличаются от электрических свойств лиозолой.

1. На частицах аэрозолей не возникает двойной электрический слой (ДЭС), так как из-за низкой диэлектрической проницаемости газовой среды в ней практически не происходит электролитическая диссоциация.
2. Заряд на частицах возникает, главным образом, за счет неизбирательной адсорбции ионов, которые образуются в газовой фазе в результате ионизации газа космическими, ультрафиолетовыми или радиоактивными лучами.



3. Заряд частиц носит случайный характер, и для частиц одной природы и одинакового размера может быть различным как по величине, так и по знаку.
4. Заряд частицы изменяется во времени как по величине, так и по знаку.
5. В отсутствие специфической адсорбции заряды частиц очень малы и обычно превышают элементарный электрический заряд не более, чем в 10 раз.
6. Специфическая адсорбция характерна для аэрозолей, частицы которых образованы сильно полярным веществом, так как в этом случае на межфазной поверхности возникает достаточно большой скачок потенциала, обусловленный поверхностной ориентацией молекул.

Из практики известно, что частицы аэрозолей металлов и их оксидов обычно несут отрицательный заряд, а частицы аэрозолей неметаллов заряжены положительно. Положительно заряжены частицы поваренной соли, угля, крахмала, а частицы муки несут отрицательные заряды.

## **АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ АЭРОЗОЛЕЙ**

В отличие от остальных дисперсных систем в аэрозолях отсутствует всякое взаимодействие между поверхностью частиц и газовой средой, а значит, отсутствуют силы, препятствующие сцеплению частиц между собой, а значит и с макроскопическими телами при соударении. Таким образом, аэрозоли являются агрегативно неустойчивыми системами. Коагуляция в них происходит по типу быстрой коагуляции, т.е. каждое столкновение частиц приводит к их слипанию.

Скорость коагуляции быстро возрастает с увеличением численной концентрации аэрозоля. Независимо от начальной концентрации аэрозоля через несколько минут в  $1 \text{ см}^3$  находится  $10^8 - 10^6$  частиц (для сравнения – в лиозолях  $\approx 10^{15}$  частиц). Поэтому аэрозоли являются весьма сильно разбавленными системами.

Коагуляции аэрозолей способствуют полидисперсность и анизодиаметрическая форма частиц, наличие противоположно заряженных частиц, конвекционные потоки, механическое перемешивание, ультразвуковые колебания, так как все эти воздействия увеличивают вероятность столкновения частиц друг с другом.

## **4. МЕТОДЫ РАЗРУШЕНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ**

Несмотря на то, что аэрозоли являются агрегативно неустойчивыми системами, проблема их разрушения стоит очень остро. Необходимость разрушения аэрозолей возникает в следующих процессах:

- при очистке атмосферного воздуха от промышленных аэрозолей;
- при улавливании из промышленного дыма ценных продуктов;
- при искусственном дождевании или рассеивании облаков и тумана;

Разрушение аэрозолей происходит путем:

- рассеивания под действием воздушных течений или вследствие одноименных зарядов частиц;
- седиментации;
- диффузии к стенкам сосуда;
- коагуляции;
- испарения частиц дисперсной фазы (в случае аэрозолей летучих веществ).

Из очистных сооружений наиболее древним является дымовая труба. Вредные аэрозоли стараются выпускать в атмосферу как можно выше, так как некоторые химические соединения, попадая в приземный слой атмосферы под действием солнечных лучей и в результате разных реакций, превращаются в менее опасные вещества.

Однако современные экологические нормы требуют, чтобы дымовые выбросы проходили предварительную очистку. Разработано много способов разрушения аэрозолей, но любой из них состоит из двух стадий: первая – улавливание дисперсных частиц, отделение их от газа, вторая – предотвращение повторного попадания частиц в газовую среду, это связано с проблемой адгезии уловленных частиц, формированием из них прочного осадка.

К способам пылеулавливания относят инерционное осаждение, фильтрацию, действие ультразвука и электрическое осаждение.

Инерционное осаждение проводится с помощью центробежных отделителей, называемых циклонами. Они представляют собой металлические цилиндры, в которых аэрозоль по спирали движется сверху вниз, при этом частицы оседают на стенках цилиндра, а очищенный газ по специальной трубе выводится из циклона. Высокопроизводительный циклон может обеспечить практически полное улавливание частиц крупнее 30 мкм, частицы размерами 5 мкм улавливаются на 80 %, а размерами 2 мкм – менее чем на 40 %.

К инерционному осаждению можно отнести и мокрое пылеулавливание. В этом методе разрушения аэрозолей частицы приводят в соприкосновение с каплями жидкости, вместе с которыми они удаляются из аппарата. Мокрое пылеулавливание осуществляется двумя способами:

- для частиц с диаметром более 2–5 мкм используют скрубберы (полые или с насадкой), мокрые циклоны, барботажные или пенные пылеулавливатели;
- для частиц с диаметром менее 2 мкм используются скоростные пылеулавливатели.

Для отделения более мелких частиц от газовой фазы применяют способ фильтрации. Фильтры применяют в противогазах для задержания частиц ядовитых дымов, для получения стерильного воздуха и в ряде других случаев. Существуют сетчатые и волокнистые фильтры. Сетчатые фильтры служат для задержания сравнительно грубых частиц аэрозолей. Их изготавливают из одного или нескольких слоев ткани или металлической сетки.

Волокнистые фильтры делают из фильтровальной бумаги, специального картона и некоторых других волокнистых материалов. Характер течения аэрозоля в волокнистом фильтре очень сложен, так как поток, огибая отдельные беспорядочно расположенные волокна, все время изменяет свое направление. Действие волокнистых фильтров сводится к инерционному осаждению, прилипанию движущейся частицы к какому-нибудь выступу на поверхности волокна, седиментации и к диффузии частицы к поверхности волокна с последующей фиксацией.

Разрушение аэрозоля под действием ультразвука известно давно. Ультразвуковые установки чаще всего используют для разрушения туманов. Достаточно нескольких секунд, чтобы туман, движущийся в ультразвуковом поле, скоагулировал на 90 %. В настоящее время разработаны промышленные установки с производительностью до 1000 м<sup>3</sup>/мин. Недостатком этого метода является то, что он не разрушает сильно разбавленные аэрозоли, а также оставляет нескоагулированной самую вредную – высокодисперсную часть аэрозоля.

Электростатическое осаждение успешно применяют для улавливания пылей и туманов в цементной, сернокислотной, металлургической промышленности и особенно для улавливания летучей золы из дымовых газов электростанций. Принцип метода состоит в следующем. Аэрозоль пропускают между электродами электрофильтра, создающими поле высокого напряжения (70-100 кВ). Катодом является центральный коронирующий электрод, а анодом – положительный электрод, которым служит стенка металлической трубы электрофильтра. Под действием поля высокого напряжения возникает коронный разряд, при котором катод испускает огромное количество электронов. Электроны ионизируют молекулы газа (воздуха), находящегося в пространстве между электродами. Образующие анионы адсорбируются частицами аэрозоля и придают им достаточно большой заряд. Отрицательно заряженные частицы перемещаются к положительно заряженной стенке трубы и там осаждаются, после чего собираются в специальном бункере. Если частицы аэрозоля жидкие, то после коалесценции капелек жидкость непрерывно стекает по стенкам трубы и непрерывно удаляется через бункер.

Ряд методов разрушения аэрозолей основан на их коагуляции. Практическое значение таких методов велико для сельского хозяйства, так как процесс коагуляции обычно сопровождается отделением дисперсной фазы атмосферных аэрозолей в виде дождя или снега. Большое значение методы коагуляции имеют и в авиации для искусственного рассеивания облаков над аэродромами. Коагуляция атмосферных аэрозолей может быть вызвана разбрасыванием с самолета высокодисперсного песка, частицы которого несут электрический заряд, по знаку обратный заряду частиц аэрозолей. Другой метод заключается в распылении в аэрозоль растворов гигроскопических веществ, например, концентрированных растворов хлорида кальция. Капельки этой жидкости захватывают капельки воды, укрупняются и выпадают в виде дождя. Аналогично для этих целей

используют твердый диоксид углерода с температурой  $-79,8^{\circ}\text{C}$  и вызывают осадки в виде снега.

## 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ

Аэрозоли благодаря широкому распространению в природе и технике играют важную роль в жизни и деятельности человека.

Природные аэрозоли – облака и туманы – играют огромное значение для метеорологии и сельского хозяйства, так как они определяют выпадение осадков и обуславливают климат региона. Важна роль аэрозолей и в биологии, так как пыльца растений, споры бактерий, а также легкие семена переносятся в природе в форме аэрозоля.

Не меньшее значение имеют аэрозоли, образующиеся в результате практической деятельности человека. В металлургических и химических производствах в воздух выбрасываются огромные количества дыма. Помимо того, что с дымом уносятся ценные вещества, которые могли бы быть использованы в производстве, дым загрязняет окрестности, уничтожает растительность и вредно влияет на здоровье людей.

В производстве аэрозоли образуются при работе разного рода машин: дробилок, мельниц, вальцов, просеивающих приспособлений и др. Выделяющаяся пыль загрязняет производство, попадая между трущимися частями машин, ускоряет их износ, создает антисанитарные условия для работы человека. В угольных шахтах образование пыли может служить причиной сильных взрывов. Опасность взрыва возможна на всех предприятиях, перерабатывающих в порошкообразном состоянии материалы, способные гореть, но в обычном виде вполне безопасные: мука, сахар, сера. Это объясняется тем, что благодаря огромной удельной поверхности дисперсной фазы, а значит огромной площади ее соприкосновения с воздухом и малой теплопроводности аэрозоля, способствующей местному разогреванию, реакция окисления при сгорании дисперсной фазы аэрозоля идет с колоссальной скоростью, что приводит к взрыву. Взрывы аэрозолей опаснее, чем взрывы газов, так как переход от твердого или жидкого состояния вещества к газообразному сопровождается гораздо большим увеличением объема системы, чем при газовых реакциях.

В некоторых случаях аэрозоли играют и положительную роль. Например, распыление до состояния аэрозоля применяют при подаче твердого или жидкого топлива в топку. Лаки и краски, различные средства бытовой химии, парфюмерно-косметические средства, упакованные в специальную аэрозольную упаковку, нашли широкое применение в нашей жизни. В медицине аэрозоли применяют для введения лекарственных веществ в организм путем ингаляции. Особое значение аэрозоли имеют в военном деле при светомаскировке.

Важна роль аэрозолей в пищевой промышленности, например при получении сухого молока. При копчении мясных и рыбных продуктов используют дым, который придает этим продуктам соответствующий вкус. С

1958 года в аэрозольной упаковке выпускаются пищевые продукты: кремы, соки, соусы, приправы и др.

## Лекция №12

### Тема: Адгезия и смачивание

#### ПЛАН

1. Количественные характеристики когезии и адгезии.
2. Механизм процессов адгезии.
3. Смачивание и краевой угол.
4. Связь работы адгезии с краевым углом.
5. Растекание жидкости.

#### 1. Количественные характеристики когезии и адгезии

В гетерогенных системах различают межмолекулярные взаимодействия внутри фаз и между фазами и вводят понятие о явлениях, получивших название когезия и адгезия.

**Когезия** – это явление, связанное с притяжением атомов и молекул внутри отдельной фазы. Наглядно когезию представим следующим образом. Возьмем цилиндры, в одном – вода, в другом – масло. Площадь сечения каждого цилиндра –  $1 \text{ м}^2$ . Если столб воды или масла разрезать перпендикулярно оси цилиндра, то нужно затратить определенную работу по преодолению сил сцепления между молекулами жидкости. При этом происходит образование  $2 \text{ м}^2$  поверхности раздела жидкость - воздух.

Работа, затрачиваемая на преодоление сил сцепления между молекулами однородной жидкости и приводящая к возникновению двух новых поверхностей раздела фаз Ж - Г, с площадью каждой из них  $1 \text{ м}^2$ , называют **работой когезии**.

Работа когезии для воды и масла равна:

$$W_k = 2\sigma_{\text{H}_2\text{O}} ; W_k = 2 \sigma_{\text{масло}} , \text{ или в общем случае } W_k = 2 \sigma ,$$

где  $\sigma$  - поверхностное натяжение на границе жидкости с воздухом.

Аналогичные рассуждения можно привести и для твердого тела. Когезия определяет существование веществ в конденсированном состоянии. Иногда для твердых тел величину  $W_k$  называют **прочностью на разрыв**.

Т.к. когезия отражает межмолекулярное взаимодействие внутри гомогенной фазы, то ее могут характеризовать также такие параметры, как:

- энергия кристаллической решетки;
- внутреннее давление;
- энергия парообразования;
- температура кипения;
- летучесть и др.

Эти же параметры количественно характеризуют и поверхностное натяжение.

Явление **адгезии** относится к межфазным взаимодействиям, которые наблюдаются между конденсированными фазами.

Для того, чтобы лучше понять явление адгезии, обратимся к примеру с цилиндром. Но в цилиндр поместим две несмешивающиеся жидкости: масло и воду. Между ними имеется поверхность раздела. Теперь разрежем столб жидкости по поверхности раздела масло - вода. В этом случае нам уже придется преодолевать силы сцепления между молекулами разных жидкостей: воды и масла.

Работа, затрачиваемая на преодоление сил сцепления между молекулами двух различных жидкостей на площади контакта  $1 \text{ м}^2$ , называется **работой адгезии**.

Силы адгезии возникают не только между двумя несмешивающимися жидкостями, но и между жидкостью и твердым телом, а также между двумя твердыми телами. Межмолекулярное взаимодействие может быть по своей природе как физическим, так и химическим.

Адгезия - результат стремления системы к уменьшению поверхностного натяжения, поэтому адгезия является самопроизвольным процессом.

Работа адгезии связана с поверхностным натяжением следующим образом:

- 1 - Г
- 2 - Ж<sub>2</sub>
- 3 - Ж<sub>1</sub>                      1 – газ, 2 и 3 – конденсированные тела.

Работа адгезии рассчитывается по следующему уравнению:

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} \quad - \text{уравнение Дюпре,}$$

где  $\sigma_{2,1}$  и  $\sigma_{3,1}$  - поверхностное натяжение соответственно второго и третьего конденсированных тел на границе с воздухом;

$\sigma_{2,3}$  – межфазное натяжение на границе между конденсированными телами.

От работы адгезии необходимо отличать адгезионную прочность, т.е. работу, затраченную на разрушение адгезионного соединения  $W_{\text{п}}$ . Эта величина отличается тем, что в нее входит как работа разрыва межмолекулярных связей ( $W_a$ ), так и работа, затраченная на деформацию компонентов ( $W_{\text{деф}}$ ):  $W_{\text{п}} = W_a + W_{\text{деф}}$ .

## 2. Механизм процессов адгезии

Процесс образования адгезионной связи обычно делят на две стадии.

1 стадия – (транспортная стадия) – идет перемещение молекул **адгезива** (т.е. клеящего или связующего вещества) к поверхности **субстрата** (тело, на которое наносится адгезив).

Факторы, способствующие протеканию первой стадии:

- повышение температуры и давления;
- перевод одной из фаз (обычно адгезива) в жидкое состояние с помощью растворения или плавления;
- тщательная очистка взаимодействующих поверхностей.

2 стадия – непосредственное взаимодействие адгезива и субстрата, которое может быть обусловлено различными силами: от ван-дер-ваальсовых до химических. При склеивании твердых тел на этой стадии обычно происходит **отверждение адгезива**. Количественно этот процесс не поддается описанию.

Для объяснения механизма адгезии между твердыми телами в разное время выдвигались разные теории: механическая, адсорбционная, электрическая, диффузионная и др. Однако универсальной теории для объяснения механизма адгезии не разработано, и в каждом конкретном случае адгезию объясняют, исходя из различных теорий (в зависимости от природы твердых тел и адгезива и условий, в которых происходит адгезия). Чаще механизм адгезии бывает смешанный.

Явления адгезии широко распространены в различных отраслях народного хозяйства: склеивание материалов, нанесение лакокрасочных и неорганических покрытий, сварка и паяние металлов, печатание и крашение.

## 3. Смачивание и краевой угол

Явления **смачивания** и **растекания** относятся как и явление адгезии к межфазным взаимодействиям, которые наблюдаются между конденсированными фазами, одна из которых находится в жидком состоянии.

Эти явления обусловлены адгезионным взаимодействием.

**Смачивание** – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым или другим жидким телом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых газ (воздух).

Степень смачивания количественно характеризуется безразмерной величиной **косинуса краевого угла** или **угла смачивания** или просто **краевым углом**.

Рассмотрим явление, происходящее при нанесении одной капли жидкости на поверхность другой жидкости (не смешивающейся с первой) или твердого тела. Капля может либо растекаться по поверхности, либо оставаться в виде капли, принявшей при установившемся равновесии определенную форму.

Рассмотрим подробнее последний случай:

- 1 - газ;                      2 - жидкость;  
3 - твердое тело или другая      несмешивающаяся жидкость.



На рис. представлена такая капля жидкости на поверхности твердого тела в условиях равновесия.

Рассмотрим действие поверхностных сил при взаимодействии капли жидкости с поверхностью твердого тела и представим это взаимодействие с помощью векторов этих сил.

1. Поверхностная энергия твердого тела, стремясь уменьшиться, растягивает каплю по поверхности. Эта энергия равна поверхностному натяжению твердого тела с воздухом –  $\sigma_{3,1}$ .

2. Межфазная энергия на границе твердого тела с жидкостью  $\sigma_{2,3}$  стремится, наоборот, сжать каплю, т.е. поверхностная энергия уменьшается за счет снижения площади поверхности.

3. Растеканию препятствуют когезионные силы, действующие внутри капли. Действие когезионных сил направлено от границы между твердой, жидкой и газообразной фазами по касательной к сферической поверхности капли и равно  $\sigma_{2,1}$ .

Угол  $Q$ , который образован касательной к межфазной поверхности, и имеет вершину на линии раздела трех фаз, называется **краевым углом** или **углом смачивания**.

Все эти составляющие можно выразить с помощью векторов сил. При равновесии между ними соблюдается следующее соотношение:

$$\sigma_{3,1} = \sigma_{2,3} + \sigma_{2,1} \cdot \cos Q \quad \text{-закон Юнга}$$

$$\cos Q = (\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}) / \sigma_{2,1}$$

Чем меньше угол  $Q$  и соответственно больше  $\cos Q$ , тем лучше смачивание. **Полное смачивание** :  $Q = 0$ , а  $\cos Q = +1$



При остром угле, т.е.  $Q < 90^0$ ,  $\cos Q > 0$  – поверхность **хорошо смачивается** данной жидкостью.

Если угол  $> 90^0$ ,  $\cos Q < 0$ , то по отношению к данной жидкости поверхность смачивается плохо (как говорят, «**не смачивается**»).

Границей между смачиваемостью и несмачиваемостью является угол  $Q = 90^0$  или  $\cos Q = 0$ .

Угол  $Q$  практически никогда не бывает равным  $180^0$ , и полного несмачивания не наблюдается.

Разные жидкости по-разному смачивают одну и ту же поверхность. Согласно приближенному правилу лучше смачивает поверхность та жидкость, которая ближе по полярности к смачиваемому веществу и имеет меньше  $\sigma$ .

Для сравнительной оценки смачиваемости поверхностей различными жидкостями обычно сравнение проводят с водой.

Если между нанесенными на поверхность водой и неполярным углеводородом краевой угол меньше  $90^0$  со стороны воды, то поверхность называют **гидрофильной** или **олеофильной**.

Если же краевой угол меньше  $90^0$  со стороны неполярного углеводорода, то поверхность будет **олеофильной** или **гидрофобной**.

Гидрофильная поверхность у оксидов и гидроксидов металлов, силикатов, сульфатов, гидрофобная – у органических соединений с большим содержанием углеводородных групп (полимеры).

#### 4. Связь работы адгезии с краевым углом

Если разность  $\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}$  в уравнении Дюпре  $W_a = G_{3,1} + G_{2,1} - G_{2,3}$  заменить ее выражением из закона Юнга:

$$\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} = \sigma_{2,1} \cdot \cos Q,$$

то получим:

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{2,1} \cdot \cos Q = \sigma_{2,1} (1 + \cos Q)$$

$$W_a / \sigma_{2,1} = 1 + \cos Q \quad - \quad \text{уравнение Дюпре – Юнга.}$$

Разделив обе части уравнения на 2, получим:

$$W_a / W_k = (1 + \cos Q) / 2$$

Следствие из этого уравнения:

для увеличения смачивания надо увеличить работу адгезии или уменьшить работу когезии жидкости, т.е. уменьшить  $\sigma$ , например, введением ПАВ, изменением температуры.

Лучше смачивает поверхность та жидкость, которая имеет меньше  $\sigma$  (или работу когезии). Органические жидкости имеют низкие поверхностные натяжения и поэтому смачивают большинство поверхностей разной природы. Вода смачивает только полярные вещества, а ртуть плохо смачивает большинство поверхностей.

## 5. Растекание жидкости

Рассмотрим случай, когда капля растекается по поверхности жидкости.

Рассмотрим условие растекания жидкости 2 по поверхности 3. Это условие можно получить из закона Юнга, если принять, что растекание происходит при краевом угле  $Q \leq 0$ .

Тогда получим:

$$\sigma_{3,1} \geq \sigma_{2,3} + \sigma_{2,1} \quad - \text{условие растекания}$$

При таком условии равновесие между смачивающей жидкостью и поверхностью другого тела становится невозможным и происходит растекание:

$$\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} \geq \sigma_{2,1},$$

$$W_a - \sigma_{2,1} \geq \sigma_{2,1},$$

$$W_a \geq 2\sigma_{2,1},$$

$$W_a \geq W_k.$$

Таким образом, растекание происходит в том случае, когда работа адгезии превышает работу когезии растекающейся жидкости, т.е. жидкость растекается, когда ее межмолекулярные связи разрушаются в результате адгезии.

Применение смачивания:

- флотация (различная смачиваемость частичек руды);
- стирка с помощью мыла;
- крашение тканей.

## ЛИТЕРАТУРА

### а) основная литература:

1. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 2. Коллоидная химия: учебник для вузов / В.Ю. Конюхов [и др.]; под редакцией В.Ю. Конюхова, К.И. Попова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2020. — 309 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-06720-0. — Текст: электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/454487>
2. Зимон А.Д. Коллоидная химия. М: ВЛАДМО, 2007. - 320 с.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М: Альянс, 2014. - 464 с.
4. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. — СПб: Издательство «Лань», 2008. — 336 с.
5. Практикум по коллоидной химии: учеб. пособ. / под ред. М.И. Гельфмана. - СПб: Лань, 2005. — 256 с.
6. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии./ Под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. — М.: Химия, 1986. — 216 с.

### б) дополнительная литература

1. Основы коллоидной химии: учебное пособие / Сумм, Борис Давидович. - М.: Академия, 2006. — 240 с.
2. Коллоидная химия (в том числе и наночастиц): учебник / Зимон, Анатолий Давыдович. - Изд. 5-е, испр. и доп. - М.: Агар, 2007. — 344 с.
3. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. — М.: Высшая школа, 1988. — 400 с.
4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1976. — 512 с.
5. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия: учебник для вузов / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. — 7-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2020. — 444 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-01191-3. — Текст: электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/449926>
6. Гавронская, Ю.Ю. Коллоидная химия: учебник и практикум для вузов / Ю.Ю. Гавронская, В.Н. Пак. — Москва: Издательство Юрайт, 2020. — 287 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-02502-6. — Текст: электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/450851>

### *в) современные профессиональные базы данных, информационные справочные системы, электронные образовательные ресурсы*

Обеспечен доступ к современным профессиональным базам данных, информационным справочным и поисковым системам (требуется регистрация в библиотеке СОГУ):

1. Электронная библиотека диссертации и авторефератов РГБ (ЭБД РГБ) (<https://dvs.rsl.ru>).
2. ЭБС «Университетская библиотека online» (<https://biblioclub.ru>).
3. ЭБС «Научная электронная библиотека eLibrary.ru» (<http://elibrary.ru>.)
4. Универсальная баз данных East View (<https://dlib.eastview.com>). Логин: Khetagurov; Пароль: Khetagurov
5. ЭБС «Консультант студента». <http://www.studentlibrary.ru>
6. ЭБС «Юрайт» - образовательная среда, включающая виртуальный читальный зал учебников и учебных пособий от авторов из ведущих вузов России по всем направлениям и специальностям ([www.biblio-online.ru](http://www.biblio-online.ru))
7. Информационно-правовой портал «Гарант» (<http://www.garant.ru/>).
8. Справочная правовая система Консультант Плюс (<http://www.consultant.ru/>).