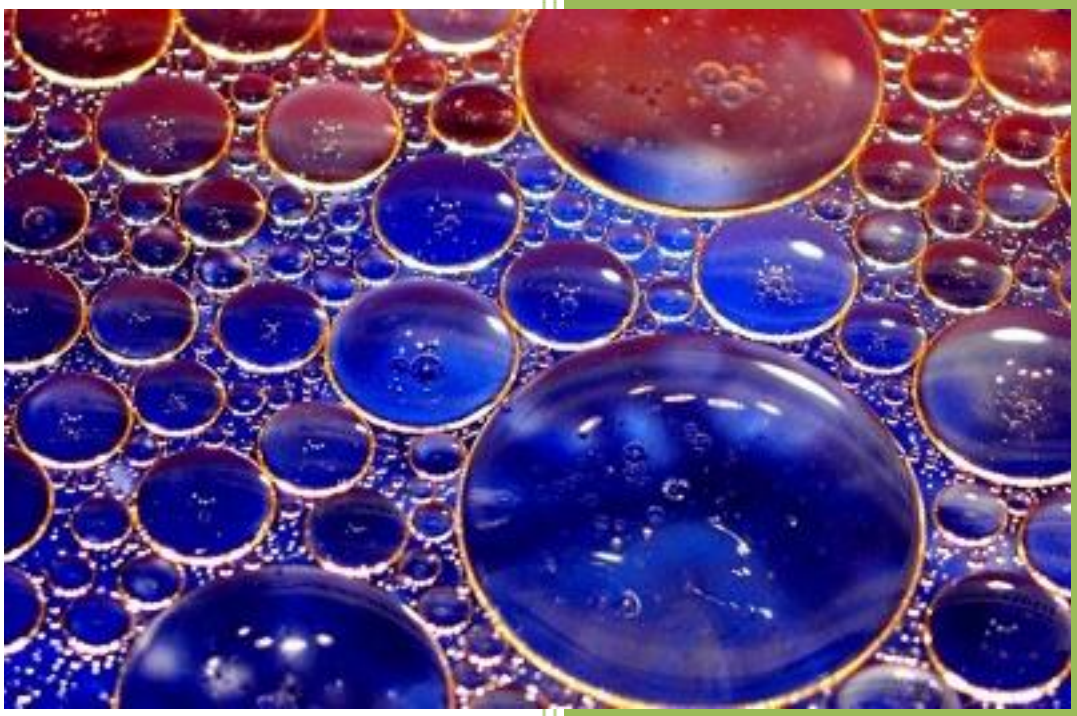
**А.В. Протопопов**

# Лекции по коллоидной химии



кафедра ТППиЭ

**2013**

# Содержание


ВВЕДЕНИЕ ..... 4
ПРИЗНАКИ ОБЪЕКТОВ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ ..... 5
ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОВЕРХНОСТИ ..... 7
КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ..... 7
1. Классификация дисперсных систем в зависимости от размера коллоидных частиц ..... 7
2. Классификация по числу характеристических размеров частиц ДФ (размеров, которые определяют дисперсность) или по топографическому признаку ..... 8
3. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды ..... 8
4. Классификация по характеру взаимодействия между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды (пригодна лишь для систем с жидкой дисперсионной средой) ..... 9
5. Классификация по степени взаимодействия частиц ДФ ..... 9
6. классификации дисперсных систем по характеру распределения фаз, образованных дисперсными частицами и дисперсионной средой ..... 9
7. Суспензоиды и молекулярные коллоиды ..... 10
КЛАССИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ ..... 10
ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ..... 10
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ..... 11
Метод капиллярного поднятия ..... 11
Метод максимального давления пузырьков ..... 12
Метод счета капель (сталагмометрический) ..... 13
Метод отрыва кольца ..... 14
ВНУТРЕННЯЯ (ПОЛНАЯ) УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ. ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ..... 14
АДГЕЗИЯ, СМАЧИВАНИЕ И РАСТЕКАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ ..... 17
Количественные характеристики когезии и адгезии ..... 17
Теории адгезии ..... 18
Смачивание и краевой угол ..... 20
Связь работы адгезии с краевым углом ..... 21
Инверсия смачивания ..... 22
Смачивание реальных твердых тел ..... 23
Теплота смачивания ..... 24
Растекание жидкости. Эффект Марангони ..... 25
АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ ..... 27
Адсорбция и ее связь с параметрами системы ..... 27
Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса. Гиббсовская адсорбция ..... 28
Поверхностная активность. Поверхностно-активные и инактивные вещества ..... 29
Энергетические параметры адсорбции ..... 30
АДСОРБЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ..... 32
Закон Генри ..... 33
Мономолекулярная адсорбция. Изотерма адсорбции Ленгмюра ..... 34
Уравнение Фрёйндлиха ..... 37
Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ ..... 38
Строение адсорбционного слоя на границе раствор—газ ..... 39
Адсорбция на границе твердое тело — раствор ..... 41
Влияние природы среды ..... 43
Влияние свойств адсорбента и адсорбтива ..... 43
Влияние времени, температуры и концентрации раствора ..... 44
Полимолекулярная (потенциальная) теория адсорбции Поляни ..... 45
Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ ..... 46
Типы изотерм адсорбции ..... 48
КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ..... 48
АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ НА ПОРИСТЫХ ТЕЛАХ ..... 51
Классификация пористой структуры ..... 51
Количественные характеристики пористых тел и порошков ..... 52
Теория капиллярной конденсации. Распределение пор по размерам ..... 52
Теория объемного заполнения микропор ..... 54

ИОННАЯ АДСОРБЦИЯ ..... 56
ОБРАЗОВАНИЕ И СТРОЕНИЕ, ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ..... 56
Механизм образования двойного электрического слоя ..... 56
Теория Гельмгольца — Перрена ..... 57
Теория Гуи — Чэпмена ..... 58
Теория Штерна ..... 60
Формула мицеллы ..... 62
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТОРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ..... 64
Влияние индифферентных электролитов ..... 64
Влияние неиндифферентных электролитов ..... 65
Влияние pH среды ..... 65
Влияние концентрации коллоидной системы ..... 65
Влияние температуры ..... 65
Влияние природы дисперсионной среды ..... 66
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ..... 67
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ ..... 71
УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ..... 72
Виды свободнодисперсных систем ..... 72
МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ..... 74
Броуновское движение и диффузия в коллоидных системах ..... 74
Седиментация и седиментационная устойчивость ..... 76
Закономерности седиментации в гравитационном поле ..... 76
Седиментация в центробежном поле ..... 77
Седиментационный анализ ..... 78
Вязкость дисперсных систем ..... 82
АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ..... 83
Процессы в дисперсных системах, обусловленные агрегативной неустойчивостью ..... 83
Факторы агрегативной устойчивости ..... 84
ТЕОРИИ КОАГУЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ ..... 85
Теория ДЛФО ..... 85
Правила коагуляции ..... 88
ОСОБЫЕ ЯВЛЕНИЯ, НАБЛЮДАЮЩИЕСЯ ПРИ КОАГУЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ ..... 89
Явление неправильных рядов ..... 89
Антагонизм и синергизм электролитов ..... 90
Привыкание коллоидных систем ..... 91
Защита коллоидных частиц и сенсибилизация ..... 91
КИНЕТИКА КОАГУЛЯЦИИ ..... 91
СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛ ПАВ. СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ ..... 94
СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЛОИДОВ) ..... 95
Общая характеристика высокомолекулярных соединений ..... 95
Набухание и растворение высокомолекулярных соединений ..... 95
Виды набухания полимеров ..... 96
Кинетика набухания полимеров ..... 96
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ..... 98
Рассеяние света ..... 98
Абсорбция света ..... 99
Окраска коллоидных систем ..... 100
Форма частиц и двойное лучепреломление в потоке (Оптическая анизотропия) ..... 100
Световая и электронная микроскопия ..... 102
Ультрамикроскопия ..... 103
Турбидиметрия ..... 103
Нефелометрия ..... 104

# Введение

Коллоидная химия изучает физико-химические свойства дисперсных систем – систем, одна из фаз которых представляет совокупность очень мелких частиц. Такие системы широко распространены в природе, в быту, в технике, строительстве, химической технологии, пищевой промышленности и других областях деятельности.

Коллоидная химия – это *наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях, возникающих на границах раздела фаз*. Будучи *наукой о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем*, она является *химией реальных тел*, поскольку реальные объекты живой и неживой природы, продукты и материалы, создаваемые и используемые человеком, практически всегда находятся в дисперсном состоянии, т. е. содержат в своем составе малые частицы, тонкие пленки, мембраны, волокна с четко выраженными поверхностями раздела.

В 1861 г. английский химик Т. Грэм, продолжая работы Ф. Сельми (1845), предложил разделить все химические вещества на два класса по их способности образовывать растворы с резко отличающимися свойствами. Растворы веществ одного класса – «кристаллоидов» по терминологии Грэма - стабильны, проходят без изменений через растительные и животные мембраны, при выпаривании дают, как правило, кристаллические осадки, диффузия в них протекает сравнительно быстро, в большинстве случаев они прозрачны (это так называемые истинные растворы). Растворы веществ другого класса чаще всего нестабильны (лабильны), при прохождении сквозь мембраны часто разделяются или изменяют свои свойства, при их выпаривании образуются аморфные осадки, зачастую не поддающиеся повторному растворению, диффузия в таких растворах протекает очень медленно, и в большинстве случаев они обладают мутностью. Этот класс веществ по греческому названию их типичных представителей – растительных камедей и животных клеев Т. Грэм назвал коллоидами (от греч. κολλα - клей), а растворы, ими образуемые – коллоидными растворами. И хотя впоследствии выяснилось, что деление веществ на кристаллоиды и коллоиды неправомерно, так как одни и те же вещества могут в различных условиях образовывать как истинные, так и коллоидные растворы, термин «коллоидные растворы», а также производное от него название науки «коллоидная химия» сохранились. Однако сейчас в эти понятия вкладывается иное содержание, о котором будет сказано ниже.

Большинство окружающих нас реальных тел состоит из мелких частиц - **дисперсий,** погружённых в какую-либо среду (жидкую, твёрдую или газообразную). К дисперсиям относятся частицы самой разнообразной формы – крупинки, комочки, плёнки, нити, пузырьки воздуха, капли жидкости, капилляры и т. п. Совокупность таких дисперсий вместе со средой, в которой они распределены, образует **дисперсную систему**. Таким образом, дисперсные системы состоят из непрерывной **дисперсионной среды** и **дисперсной фазы** - совокупности всех дисперсий.

Примерами природных дисперсных систем могут быть горные породы, почвы, песок, пыль, дым, облака и туман; растительные и животные ткани, клетки и внутриклеточные образования растений, животных, микроорганизмов, а также и сами микроорганизмы – бактерии и вирусы. Дисперсными системами являются и многие продукты производства, например, строительные материалы, металлические сплавы, бумага, ткани, пищевые продукты и многие лекарственные формы (порошки, эмульсии, суспензии, аэрозоли и т. д.). Отсюда следует, что процессами технологии лекарств нельзя квалифицированно управлять без знания основных свойств дисперсных систем.

Несмотря на малые размеры дисперсий суммарная площадь поверхности, отделяющей их от дисперсионной среды, очень велика. По этой причине в дисперсных системах особенно заметно проявляются **поверхностные явления**, в значительной степени определяющие их свойства. К поверхностным явлениям относятся процессы, протекающие на границе, разделяющей соприкасающиеся (сопряжённые) фазы. Так, биохимические процессы в живых организмах происходят на многообразных поверхностях раздела, таких как мембраны, образующие оболочки клеток, ядер, митохондрий и др. Для детального рассмотрения этих процессов в норме и в патологии, а также процессов, идущих с участием лекарственных веществ, необходимо знание теории поверхностных явлений.

У коллоидной химии есть ещё один объект исследования - высокомолекулярные вещества (ВМВ) и их растворы. Дело в том, что макромолекулы ВМВ имеют размеры, соизмеримые с

размерами многих малых дисперсий. Поэтому их растворы имеют много общих свойств с дисперсными системами. Необходимость изучения ВМВ обусловлена ещё и тем, что в состав тканей и клеток организма, цитоплазмы, крови и т. п. входят природные высокомолекулярные вещества - белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты.

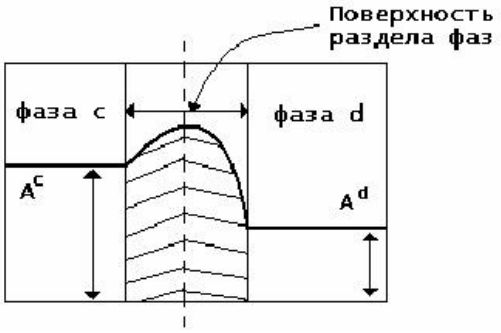
Имея в качестве объектов исследования в основном реальные объекты во всём многообразии их свойств, коллоидная химия завершает общехимическое образование. При этом есть все основания называть науку о дисперсных системах и поверхностных явлениях физикохимией реальных тел.

## Признаки объектов коллоидной химии

Для объектов коллоидной химии характерны два общих признака: ***гетерогенность*** и ***дисперсность***. Эти признаки были выделены одним из основоположников отечественной коллоидной химии Н. П. Песковым еще в начале тридцатых годов. Выделение этих признаков полностью соответствует современному представлению об объектах коллоидной химии. Они позволяют расширить объекты этой науки и в то же время установить их границы. Все особые свойства, характерные для объектов коллоидной химии, являются функциями или следствием гетерогенности и дисперсности.

***Гетерогенность,*** или многофазность, выступает в коллоидной химии как признак, указывающий на наличие межфазной поверхности, поверхностного слоя — основного объекта этой науки. Коллоидная наука концентрирует внимание в первую очередь на процессах и явлениях, происходящих на межфазных границах, в пограничных слоях. Таким образом, гетерогенность — важнейший признак объектов коллоидной химии.

***Поверхность раздела фаз*** – это не просто граница, не имеющая толщины. На границе раздела фаз формируется поверхностный слой (*межфазная поверхность*) толщиной в один или несколько молекулярных размеров (диаметров). Термодинамические параметры межфазной поверхности отличаются от аналогичных параметров объемной фазы того же вещества. Например, такая характеристика, как структура поверхности жидкости будет отличаться от структуры жидкости во внутреннем объеме. П.А. Ребиндер отмечал, что поверхностные слои каждой фазы толщиной около 0,5 мм обладают особыми свойствами, так как находятся в поле действия сил соседней фазы.




$A^c$ и $A^d$ – значение свойства соответственно в фазах *c* и *d*.

***Дисперсность*** (раздробленность) — второй признак объектов коллоидной науки. Она определяется размерами тела по трем его измерениям. дисперсии веществ могут иметь самую различную форму: сферическую, цилиндрическую, прямоугольную, а чаще неправильную. для простоты и наглядности на рис. показано образование дисперсий при уменьшении размеров куба по трем его осям. При значительном уменьшении размера в одном его измерении (по оси у) получается пленка или поверхностный слой, при уменьшении размеров куба в двух измерениях (по осям х и у) получаются нити или капилляры, а уменьшение его размеров по всем трем измерениям (по осям х, у и ***г)*** приводит к образованию мелких частиц. При этом раздробленность определяется размером тёла по той оси, уменьшением размера по которой она достигнута, т. е. наименьшим размером а. Раздробленность часто характеризуют величиной, обратной размеру а, т. е. 1/а. Эта величина носит название дисперсности D.

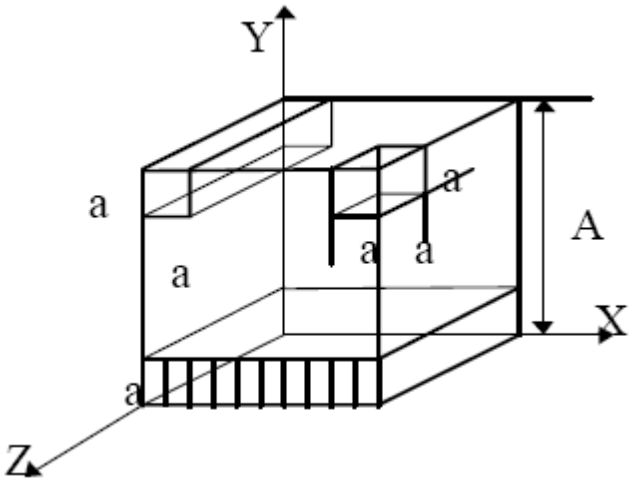



Рисунок 1 – Форма дисперсий в зависимости от размеров тела по трем координатным осям.

Широко применяется и третья характеристика раздробленности — удельная поверхность, определяемая отношением межфазной поверхности к объему тела $S_{1,2}/V$. Все три характеристики дисперсности связаны между собой. С уменьшением размера **а** увеличиваются дисперсность ***D*** и удельная поверхность $S_{уд}$. Дисперсность — важнейший признак объектов коллоидной химии. Она придает новые свойства не только отдельным элементам дисперсной системы, но и всей дисперсной системе. С ростом дисперсности увеличивается роль поверхностных явлений в системе, т. е. более сильно проявляется специфика гетерогенных дисперсных (коллоидных) систем.

Удельная поверхность коллоидной системы определяется отношением суммарной площади поверхности к массе или объему дисперсной фазы:

$S_{уд.} = S_{1,2}/m$,

$S_{уд.} = S_{1,2}/V$,

где $S_{1,2}$ - поверхность между фазами 1 и 2;

Изменение удельной поверхности с изменением дисперсности (размера) существенно зависит от формы частиц. Из примеров на рис. 1. 1 при А>>а следует:

**Для системы с кубическими или сферическими частицами имеем:** $S_{уд.} = 6/a$;

**Для бруска или волокна:** $S_{уд} = 4/a$;

**Для пленки:** $S_{уд} = 2/a$;

Объекты коллоидной химии можно охарактеризовать и определенным видом энергии, которым они обладают, исходя из тех же признаков. Гетерогенность, или наличие межфазной поверхности, предполагает наличие поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение определяет как бы степень гетерогенности, резкость перехода от одной фазы к другой, различие между соприкасающимися фазами. Чем сильнее выражена гетерогенность и чем более резко различаются сопряженные фазы по своей природе, тем больше поверхностное натяжение. Отсутствие гетерогенности равнозначно. отсутствию поверхностного натяжения. Второй признак — дисперсность, как уже упоминалось, определяется размером, площадью поверхности. Произведение поверхностного натяжения на площадь поверхности дает поверхностную энергию:

$$G_s = \sigma \cdot s$$

Таким образом, объекты коллоидной химии обладают поверхностной энергией. Рассмотрение превращения поверхностной энергии в другие виды энергии составляет содержание первой половины курса коллоидной химии — учения о поверхностных явлениях Основное внимание в этом учении уделяется поверхностному слою, его строению и свойствам. Вторую половину курса составляет учение о дисперсных системах, в котором рассматриваются их синтез и свойства, связанные, главным образом, с дисперсным состоянием, когда поверхностная энергия во многом определяет объемные свойства тел. две составные части курса также соответствуют двум признакам объектов коллоидной химии. Поверхностные явления — результат гетерогенности, дисперсность же в значительной степени определяет вклад поверхностных явлений в объемные

свойства дисперсных систем. Курс начинается с учения о поверхностных явлениях, так как они могут рассматриваться независимо от величины дисперсности, в то время как дисперсные системы нельзя представить без поверхностных явлений. Кроме того, изложение поверхностных явлений в начале курса делает его более стройным и логичным, так как происходит переход от общих соотношений и закономерностей к конкретным, от простых явлений к более сложным.

## Геометрические параметры поверхности

Межфазные поверхности могут существовать только при наличии в системе жидкой или твердой фазы. Именно они определяют форму и строение поверхностного слоя — переходной области от одной фазы к другой. Свойства поверхности непосредственно связаны с объемной структурой жидких и твердых фаз.

Поверхностный слой жидкости вследствие подвижности молекул в объеме, а также в результате постоянно протекающих процессов испарения и конденсации находится в состоянии непрерывного обновления. Так, среднее время жизни молекулы воды на поверхности составляет около $10^{-7}$ с. Плотность граничного слоя между водной фазой и ее насыщенным паром изменяется непрерывно от плотности жидкой воды до плотности ее пара. В то же время межмолекулярные силы обеспечивают наличие поверхностного слоя жидкости определенной толщины. Обычно толщина поверхностного слоя жидкости составляет несколько молекул. Чем больше межмолекулярные силы, тем на меньшее расстояние моле культ могут диффундировать с поверхности, т. е. тем меньше толщина поверхностного слоя. Внутренняя граница слоя соответствует началу изменения структуры жидкости в объеме. Благодаря подвижности жидкости ее поверхность является гладкой и сплошной, или эквипотенциальной, т. е. все точки поверхности энергетически эквивалентны. Поверхность твердого тела в отличие от жидкости в течение долгого времени остается такой же, какой она была в момент образования. Однако многие твердые тела обладают пластическими свойствами и при определенных условиях могут течь. Таким образом, они могут характеризоваться так же, как и жидкости, объемной и поверхностной подвижностью, Времена жизни молекул и атомов на поверхности твердых тел очень сильно различаются для легкоплавких и тугоплавких веществ. для тугоплавкого вольфрама при комнатной температуре время жизни атомов на поверхности составляет $10^{-32}$ Практическая неподвижность атомов и молекул в тугоплавких телах, хотя они и колеблются около положения равновесия, обусловливает шероховатость их поверхности и практическую неизменность ее формы во времени. Поверхность твердого тела редко бывает эквипотенциальной. Очевидно, что межфазную поверхность твердое тело — жидкость определяет профиль поверхности твердого тела. Поверхностный слой на межфазных границах имеет одну часть в первой фазе, другую — во второй.

## Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы можно классифицировать по многим признакам, что связано с огромным множеством объектов, которые изучает коллоидная химия. В качестве основного классификационного признака можно выделить *размер частиц* дисперсной фазы.

### 1. Классификация дисперсных систем в зависимости от размера коллоидных частиц

-*Грубодисперсные* (> 10 мкм): сахар-песок, грунты, туман, капли дождя, вулканический пепел, магма и т. п.

-*Среднедисперсные* (микрогетерогенные) (0,1-10 мкм): эритроциты крови человека, кишечная палочка и т. п.

-*Высокодисперсные* (ультрамикрогетерогенные) (1-100 нм): вирус гриппа, дым, муть в природных водах, искусственно полученные золи различных веществ, водные растворы природных полимеров (альбумин, желатин и др.) и т. п.

-*Наноразмерные* (1-10 нм): молекула гликогена, тонкие поры угля, золи металлов, полученные в присутствии молекул органических веществ, ограничивающих рост частиц, углеродные нанотрубки, магнитные нанонити из железа, никеля и т. п.

## 2. Классификация по числу характеристических размеров частиц ДФ (размеров, которые определяют дисперсность) или по топографическому признаку

| ДФ | | Название системы | Представители |
|---|---|---|---|
| Число размеров | Вид | | |
| Три | Твердые частицы, капли, пузырьки | Корпускулярная (лат. *corpuscular* – частица) | Почва, аэрозольные частицы, порошок цемента и бетона, мука, молоко, майонез, растворимый кофе |
| Два | Нити, волокна, капилляры, поры | Фибриллярная (лат. *fibrila* – нить) | Древесина, ткани, пористые вещества, хлеб, сухари, волосы, кожа, паутина |
| Один | Пленки, мембраны | Ламинарная (лат. *lamina* – пленка) | Жидкие пленки, в том числе и нефти на жидкой и твердой поверхностях, тонкие пленки (мембраны) |

## 3. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Таблица 1. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

| ДС / Д / Ф | Жидкая | Газообразная | Твердая |
|---|---|---|---|
| **Твердая** | **Т/Ж – суспензии, золи:** суспензии металлов и других твердых частиц, золи металлов и их оксидов | **Т/Г – пыли, дымы, порошки:** промышленные выбросы твердых частиц в атмосферу, дым от костра, песчаные бури, мучная и дорожная пыль в воздухе, аэрозоли твердых лекарственных веществ | **Т/Т – сплавы, твердые коллоидные растворы:** сплавы металлов, оксидные и металлоксидные композиционные материалы, минералы |
| **Жидкая** | **Ж/Ж – эмульсии, кремы:** молоко, сметана, нефть, косметические кремы | **Ж/Г – аэрозоли с жидкой ДФ:** туман, капли дождя, распыленная струя охлаждающей жидкости, распыленные в воздухе духи, жидкое топливо в камере сгорания) туманы | **Ж/Т – пористые тела, заполненные жидкостью, капиллярные тела, гели:** клетки живых организмов, жемчуг, глины, яблоко |
| **Газообразная** | **Г/Ж – пены:** мыльная пена, пивная пена, пена для тушения пожаров | – | **Г/Т – пористые и капиллярные системы, ксерогели:** пемза, активированный уголь, силикагель, пенопласт, древесина, бумага, картон, текстильные ткани |

Систему *Г/Г* как коллоидную рассматривать не стоит, поскольку газы растворимы друг в друге и образуют гомогенную систему, т. е. не выполняется необходимое для образования коллоидной системы требование гетерогенности. Поэтому образование дисперсных систем типа *Г/Г* с явными границами раздела фаз невозможно, однако и в газовых смесях возникают неоднородности, обусловленные флуктуациями плотности и концентрации, что до некоторой степени роднит эти системы с дисперсными. Например, по характерным оптическим свойствам: голубой цвет неба связан с рассеянием света на неоднородностях атмосферы.

Интересно отметить, что существуют также дисперсные системы, состоящие только из одной фазы. Например, космическая пыль в безвоздушном космическом пространстве (вакууме) может рассматриваться как однофазная дисперсная система.

## 4. Классификация по характеру взаимодействия между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды (пригодна лишь для систем с жидкой дисперсионной средой)

Под взаимодействием фаз дисперсных систем подразумевают процессы сольватации (гидратации в случае водных систем), т. е. образование сольватных (гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы. Соответственно, по интенсивности взаимодействия между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды (только для систем с жидкой дисперсионной средой), по предложению Г. Фрейндлиха различают следующие дисперсные системы:

-*Лиофильные* (гидрофильные, если ДС – вода): мицеллярные растворы ПАВ, критические эмульсии, водные растворы некоторых природных ВМС, например, белков (желатина, яичного белка), полисахаридов (крахмала). Для них характерно сильное взаимодействие частиц ДФ с молекулами ДС. В предельном случае наблюдается полное растворение. Лиофильные дисперсные системы образуются самопроизвольно вследствие процесса сольватации. Термодинамически агрегативно устойчивы.

-*Лиофобные* (гидрофобные, если ДС – вода): эмульсии, суспензии, золи. Для них характерно слабое взаимодействие частиц ДФ с молекулами ДС. Самопроизвольно не образуются, для их образования необходимо затратить работу. Термодинамически агрегативно неустойчивы (т. е. имеют тенденцию к самопроизвольной агрегации частиц дисперсной фазы), их относительная устойчивость (так называемая *метастабильность*) обусловлена кинетическими факторами (т. е. низкой скоростью агрегации).

## 5. Классификация по степени взаимодействия частиц ДФ

Согласно этой классификации дисперсных систем по кинетическим свойствам разделяются на два класса:

*1. Свободнодисперсные,* в которых частицы ДФ не связаны между собой и могут свободно перемещаться. Такие системы не оказывают сопротивления сдвиговому усилию, обладают текучестью и всеми остальными свойствами, характерными для обычных жидкостей. Вязкость их определяется в основном вязкостью дисперсионной среды. Это аэрозоли, разбавленные суспензии и эмульсии, лиозоли.

*2. Связнодисперсные,* в которых одна из фаз структурно закреплена и не может перемещаться свободно. Частицы образуют сплошной пространственный каркас. К этому классу относятся гели и студни, пены, капиллярнопористые тела, твердые растворы.

Выделяют также разбавленные и концентрированные системы. Дисперсные системы любого типа, полученные в концентрированном состоянии (пасты, мази, густые золи, густые аэрозоли и т. п.), также относят к связнодисперсным системам. В концентрированных дисперсных системах независимое движение частиц дисперсной фазы затруднено, и для них характерна некоторая степень структурированности, что и позволяет их рассматривать как связнодисперсные системы.

## 6. классификации дисперсных систем по характеру распределения фаз, образованных дисперсными частицами и дисперсионной средой

Согласно данной классификации наиболее распространенным видом дисперсных систем является такая система, состоящая из сплошной (*континуальной*) дисперсионной среды – газ, жидкость, твердое тело. В ряде случаев дисперсионная среда состоит из сообщающихся друг с

другом тонких прослоек (каналов), размеры которых соответствуют размерам частиц дисперсной фазы. По существу в этом случае обе фазы являются дисперсными. Такие системы называют *биконтинуальными*. Пример: пористая среда с частицами и порами дисперсных размеров.

## 7. Суспензоиды и молекулярные коллоиды

Суспензоиды – высокодисперсные гетерогенные системы, частицы которых представляют собой агрегаты атомов или молекул

Молекулярные коллоиды – гомогенные однофазные системы, устойчивые и обратимые, образующиеся самопроизвольно, с отдельными сольватированными макромолекулы в качестве кинетических частиц.

Растворы ВМС, являясь истинными молекулярными растворами, обладают в то же время многими признаками коллоидного состояния. При самопроизвольном растворении ВМС диспергируются до отдельных макромолекул, однако размеры макромолекул соизмеримы с размерами коллоидных частиц. Также они обладают следующими свойствами, характерными для коллоидных систем способность переходить в золь при замене растворителя, гелеобразование, броуновское движение, диффузия, рассеяние света, образование ассоциатов молекул, размеры которых соизмеримы с размерами частиц высокодисперсных систем (элементы гетерогенности). Поскольку растворы ВМС сочетают свойства молекулярных растворов и коллоидных систем, по предложению Жукова их называют молекулярными коллоидами.

## Классификация поверхностных явлений

Поверхностные явления удобно классифицировать в соответствии с объединенным уравнением первого и второго начал термодинамики. для системы его можно записать в следующей форме

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dS_{1.2} + \Sigma \mu_i dn_i + \varphi dq$$

Где G – энергия Гиббса; S – энтропия; T – температура; V – объем; P – давление; σ - поверхностное натяжение; $S_{1,2}$ – суммарная площадь раздела фаз; μ - химический потенциал; n – число молей; ϕ - электрический потенциал; q – количество электричества.

Уравнение (1.) выражает приращение энергии Гиббса через алгебраическую сумму приращений других видов энергии. Превращение поверхностной энергии в один из представленных видов энергии отвечает определенным поверхностным явлениям. Стрелки указывают на пять возможных превращений поверхностной энергии:

1) в энергию Гиббса,
2) в теплоту,
3) в механическую энергию,
4) в химическую энергию и
5) в электрическую энергию.

Эти превращения сопровождают такие явления, как изменение реакционной способности с изменением дисперсности, адгезия и смачивание, капиллярность, адсорбция, электрические явления.

## Поверхностная энергия Гиббса. Поверхностное натяжение

Межфазная поверхность может существовать только при наличии в системе жидкой или твёрдой фазы. Именно они определяют форму и строение поверхностного слоя - переходной области от одной фазы к другой.

Любое твёрдое или жидкое вещество в простейшем случае состоит из молекул одного вида. Однако состояние тех молекул, которые находятся на поверхности, отличается от состояния молекул, находящихся в объёме твёрдой или жидкой фазы, поскольку они не со всех сторон окружены другими подобными им молекулами. Поверхностные молекулы втягиваются внутрь жидкости или твёрдого тела, потому что испытывают большее притяжение со стороны молекул, находящихся в объёме конденсированной фазы, чем со стороны молекул газа по другую сторону поверхности. Это притяжение заставляет поверхность сокращаться, насколько это возможно, и приводит к возникновению некоторой силы в плоскости поверхности, называемой силой **поверхностного натяжения $\sigma$.**

Поэтому жидкие и твёрдые тела самопроизвольно приобретают минимальный возможный объём и практически не поддаются сжатию, а их растяжение и разрыв требуют значительных затрат энергии.

Эта энергия, придаваемая поверхностному слою и определяющая его устойчивость, представляет собой, согласно Дж. У. Гиббсу, так называемую **свободную поверхностную энергию $G_S$**, пропорциональную площади поверхности раздела фаз:

$G_S = \sigma S$

где $\sigma$ - коэффициент пропорциональности, называемый **коэффициентом поверхностного натяжения**. Физический смысл $\sigma$ - свободная поверхностная энергия, приходящаяся на единицу площади поверхности раздела фаз или, иначе, работа обратимого изотермического образования единицы площади поверхности раздела фаз. Размерность СИ $\sigma$ - Дж/м$^2$.

Поверхностное натяжение можно также рассматривать как силу, действующую на единицу длины контура поверхности, и стремящуюся сократить поверхность до минимума при данном соотношении объёмов фаз. В этом случае размерность $\sigma$ удобнее выражать в Н/м.

Существованием поверхностного натяжения объясняются такие хорошо известные факты: капли воды не проникают сквозь мелкие отверстия и промежутки между нитями зонтовых или палаточных тканей; водяные пауки и насекомые могут бегать по поверхности воды, поддерживаемые невидимой поверхностной пленкой, капли дождя или тумана приобретают шарообразную форму и т. п.

При дроблении твёрдого или жидкого тела возрастает суммарная межфазная поверхность, благодаря чему бóльшая часть его молекул оказывается на поверхности, а доля молекул, находящихся в объёме, уменьшается. Поэтому, чем меньше частицы, тем бóльшая доля термодинамических функций, в том числе и энергии Гиббса частицы, принадлежит поверхностным молекулам.

## Методы определения поверхностного натяжения

При исследовании поверхностных явлений на границе газ – жидкость наиболее часто используется метод, основанный на измерении поверхностного натяжения этой границы раздела, позволяющий, несмотря на его простоту, получить достаточно надежные данные.

Существующие методы определения поверхностного натяжения делятся на три группы: статические, полустатические и динамические. *Статическими* методами определяется поверхностное натяжение практически неподвижных поверхностей, образованных задолго до начала измерений и поэтому находящихся в равновесии с объемом жидкости. К этим методам относится метод капиллярного поднятия и метод лежащей или висящей капли (пузырька). *Динамические* методы основаны на том, что некоторые виды механических воздействий на жидкость сопровождаются периодическими растяжениями и сжатиями ее поверхности, на которые влияет поверхностное натяжение. Этими методами определяется неравновесное значение поверхностного натяжения . К динамическим методам относятся методы капиллярных волн и колеблющейся струи. *Полустатическими* называются методы определения поверхностного натяжения границы раздела фаз, возникающей и периодически обновляемой в процессе измерения (метод максимального давления пузырька и сталагмометрический метод), а также методы отрыва кольца и втягивания пластины. Эти методы позволяют определить равновесное значение поверхностного натяжения, если измерения производятся в таких условиях, что время, в течение которого происходит формирование поверхности раздела, значительно больше времени установления равновесия в системе.

## Метод капиллярного поднятия

В основе капиллярного метода лежит свойство искривленной границы раздела, заключающееся в том, что давление в жидкости под искривленной и плоской поверхностями неодинаково и отличается на величину капиллярного давления.

Капиллярное давление является движущей силой поднятия или опускания жидкости в капиллярах, частично погруженных в эту жидкость. При смачивании жидкостью поверхности капилляра в нем образуется вогнутая поверхность, давление под которой меньше, чем под плоской поверхностью жидкости в сосуде. Под действием этой разности давлений жидкость в капилляре поднимается выше ее уровня в сосуде до тех пор, пока гидростатическое давление столба жидкости не уравновесит капиллярное давление. Если жидкость не смачивает поверхность

капилляра, то в нем образуется выпуклая поверхность, давление под которой больше, чем под плоской поверхностью. Вследствие этого жидкость в капилляре опускается ниже ее уровня в сосуде. Для точного определения поверхностного натяжения жидкости по высоте поднятия кроме радиуса капилляра необходимо измерить краевой угол. В этом заключается основной недостаток метода. Для воды и многих органических жидкостей краевой угол близок к нулю, поэтому необходимость в определении отпадает.

Поверхностное натяжение жидкости определяется по уравнению Жюрена:

$$\sigma = \frac{(\rho_2 - \rho_1) \cdot g \cdot h \cdot r}{2 \cdot cos\theta}$$

Прибор, предварительно промытый хромовой смесью, дистиллированной водой и высушенный, закрепляют в строго вертикальном положении. В колено *2* пипеткой аккуратно вводят исследуемую жидкость и закрывают резиновой пробкой*, через которую введена стеклянная трубка с краном *4* и отростком для присоединения шприца *3*. После этого кран *4* закрывают и жидкость с помощью шприца перемещают на 10-15 мм выше установившегося уровня. Затем открывают кран *4* и после спадания мениска измеряют высоту поднятия жидкости в капилляре.

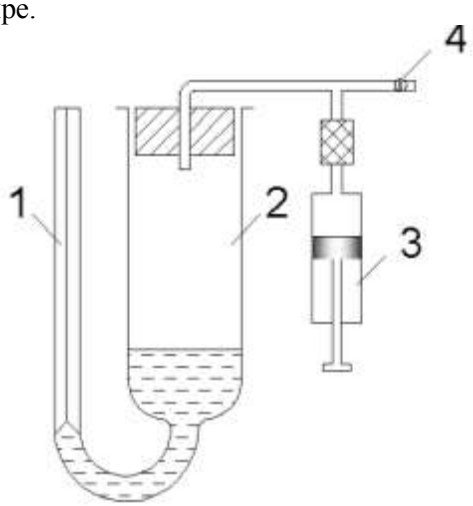



Рисунок 2 - Схема установки для определения поверхностного натяжения методом капиллярного поднятия: 1 - капилляр; 2 - колено для исследуемой жидкости; 3 - шприц; 4 - кран

Один из вариантов капиллярного метода заключается в измерении давления, которое необходимо приложить, чтобы понизить мениск до уровня плоской поверхности жидкости в сосуде, сообщающемся с капилляром. Достоинством этого метода является то, что радиус капилляра должен быть известен лишь в одной точке. В этом варианте метода вместо обычного крана *4* используется трехходовой кран, к одному из отростков которого подключается манометр.

## Метод максимального давления пузырьков

Метод основан на том, что при повышении давления внутри пузырька он будет расти до тех пор, пока не будет достигнуто определенное предельное давление, пропорциональное поверхностному натяжению жидкости. В этот момент пузырек отрывается от кончика капилляра, касающегося поверхности жидкости, и давление в пузырьке падает до нуля. При повторном нагнетании воздуха в капилляр пузырек снова образуется и растет.

Для определения поверхностного натяжения пользуются устройством, представленным на рис. 3. В сосуд *1* наливают некоторое количество дистиллированной воды так, чтобы ее уровень был ниже бокового отростка *5*. Сосуд плотно закрывают пробкой с проходящим через нее капилляром *2*. Кончик капилляра должен касаться поверхности жидкости и слегка ее прогибать. С помощью груши *4* осторожно повышают давление и в момент отрыва пузырька фиксируют разность уровней в манометре *3*. Затем воду выливают и заменяют последовательно растворами. Для каждого раствора определяют давление отрыва пузырька вышеуказанным способом.

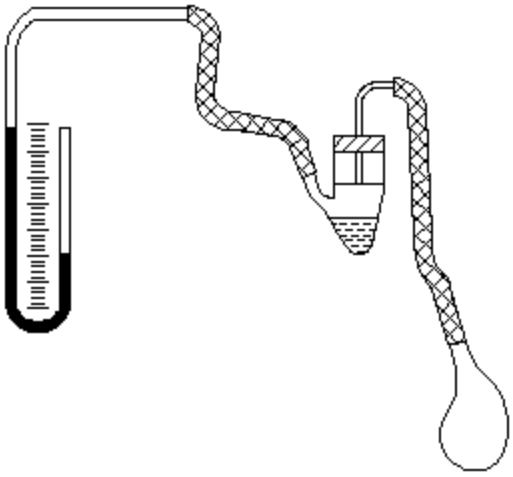


Рисунок 3 - Схема установки для определения поверхностного натяжения методом максимального давления пузырька: 1 – сосуд; 2 – капилляр; 3 – манометр; 4 – груша; 5 – боковой отросток

Поверхностное натяжение рассчитывают по следующей формуле:

$$\sigma = \sigma_{H_2O} \cdot \frac{P}{P_{H_2O}}$$

## Метод счета капель (сталагмометрический)

Физические основы сталагмометрического метода заключаются в следующем. В момент отрыва капли жидкости от нижнего конца вертикальной трубки ее вес уравновешивается силой поверхностного натяжения, которая действует вдоль периметра шейки капли и препятствует ее отрыву.

Для определения числа капель, образуемых при вытекании определенного объема жидкости, пользуются сталагмометром (рис. 4). Он представляет собой стеклянную трубку с расширением посередине, заканчивающуюся капилляром. Иногда трубка имеет горизонтальную часть (см. рис. 4), в которую впаян тонкий капилляр, чтобы замедлить истечение жидкости. Выше и ниже расширения нанесены метки, ограничивающие объем *V*. Для расчета поверхностного натяжения определяют число капель $n_0$ и $n$, которые образуют соответственно стандартная жидкость (обычно дистиллированная вода) и исследуемая жидкость при вытекании от верхней до нижней метки. Сталагмометрическая установка изображена схематически на рис. 5. Измерения проводят следующим образом. Перекрыв кран *1*, при открытом кране *2* слегка сжимают резиновую грушу *3*, после чего кран *2* закрывают. Приподняв кювету (стаканчик) *4*, погружают кончик сталагмометра в исследуемую жидкость (кювета должна быть заполнена на ~ 3/4 объема). Слегка приоткрыв кран *1*, медленно засасывают жидкость в сталагмометр. Как только мениск пересечет верхнюю метку, немедленно закрывают кран, но не опускают кювету. Необходимо выждать некоторое время, пока не прекратится повышение уровня жидкости в сталагмометре, иначе в него попадет воздух. Когда мениск остановится, кювету опускают на столик. Жидкость начинает медленно по каплям вытекать из сталагмометра. Прибор сообщается с атмосферой через тончайший капилляр *5*, благодаря чему достигается достаточно малая скорость образования капель (одна капля за ~ 10…15 с). Как только мениск достигает верхней метки, начинают счет капель, при достижении нижней метки – заканчивают.

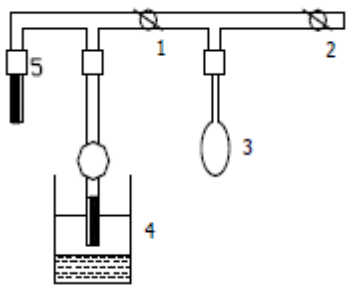



Рисунок 4 - Сталагмометрическая установка

Поверхностное натяжение рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \sigma_{\mathrm{H_2O}} \cdot \frac{\rho \cdot n_{H_2O}}{\rho_{H_2O} \cdot n}$$

## Метод отрыва кольца

Метод основан на измерении усилия, необходимого для отрыва проволочного кольца от поверхности жидкости. При поднятии кольца, соприкасающегося с поверхностью жидкости, вместе с кольцом благодаря смачиванию и адгезии поднимается столбик жидкости (рис. 5). Приложенная (вытягивающая) сила F равна весу вытягиваемой жидкости P. Разрыву столбика жидкости препятствует сила поверхностного натяжения, действующая по периметру смачивания. Когда вытягивающая сила и вес столба жидкости становятся равными силе поверхностного натяжения, происходит разрыв столбика и кольцо с прилипшей к нему жидкостью отрывается от поверхности. Измерив с помощью чувствительного динамометра силу отрыва кольца, легко рассчитать поверхностное натяжение.

$$\sigma = \sigma_{\mathrm{H_2O}} \cdot \frac{F}{F_{H_2O}}$$

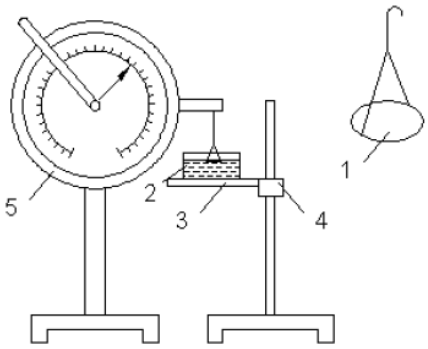



Рисунок 5 - Схема установки для определения поверхностного натяжения методом отрыва кольца: 1 –кольцо; 2 – сосуд с исследуемой жидкостью; 3 – столик; 4 – кремальера; 5 – торсионные весы

## Внутренняя (полная) удельная поверхностная энергия. Зависимость энергетических параметров поверхности от температуры

Термодинамическое описание поверхности разрыва основано на рассмотрении закономерностей изменения по мере ее пересечения (в нормальном направлении) усредненных значений плотностей термодинамических функций. Чтобы получить связь между характером распределения плотностей термодинамических функций в поверхности разрыва и макроскопическими характеристиками поверхности и объемных фаз используется два метода: *метод избыточных величин Гиббса* и *метод слоя конечной толщины*, развитый Гуггенгеймом и затем А.И. Русановым.

В методе слоя конечной толщины поверхность разрыва рассматривается как реальный слой, который отличается от объемных фаз тем, что обладает избыточной энергией $\sigma s$. В этом методе вводится параметр толщины поверхностного слоя.

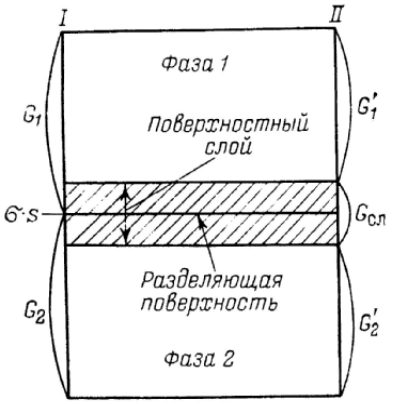
Гиббс предпочел идти по пути более схематичного описания термодинамики поверхностных явлений. В его методе свойства реальной системы сопоставляются со свойствами идеализированной системы, в которой плотности термодинамических величин сохраняют постоянное (объемное) значение вплоть до некоторой математической (имеющей нулевую толщину) *разделяющей поверхности*. Разность (положительная или отрицательная) между значениями термодинамической функции в реальной системе и системе сравнения, отнесенная к площади поверхности, рассматривается как удельное значение *избытка* соответствующей величины. Именно эта избыточная величина сопоставляется с соответствующей макроскопической характеристикой. При этом определение такого избытка основывается на интегрировании по координате, нормальной к поверхности, разности плотностей термодинамических функций в реальной системе и системе сравнения.

Давайте представим, как с помощью этих двух методов выразить любой термодинамический параметр системы.

По методу Гиббса (*участок I на рисунке*):

$G = G_1 + G_2 + \sigma s$,

где $G_1$ *и* $G_2$ – значения энергии Гиббса отдельных фаз в идеализированной системе, соответствующие их объемным значениям, $\sigma s$ – избыток, связанный с разделяющей поверхностью.




По методу слоя конечной толщины (*участок II на рисунке*):

$G = G_1' + G_2' + G_{сл} = G_1' + G_2' + G^v_{сл} + \sigma s$,

где $G_1'$ и $G_2'$ – энергия Гиббса соответственно фазы 1 и 2 до границы поверхностного слоя (поверхности разрыва).

В уравнении все параметры отвечают реальному строению системы и имеют простой физический смысл. Однако этот метод дает более сложные уравнения и требует знания толщины' поверхностного слоя. В то же время он открывает возможность определения этого очень важного параметра поверхностного слоя. При использовании метода избыточных величин нет необходимости определять границы поверхностного слоя. Кроме того, оперируют поверхностными избытками, что упрощает математические выражения, хотя избыточные параметры зависят от положения разделяющей поверхности, которым надо задаваться. далее мы будем пользоваться более простым и распространенным методом избыточных величин Гиббса.

Изменение внутренней энергии поверхности конденсированных систем складывается из энергии Гиббса и теплоты образования поверхности. Для индивидуальных веществ теплота всегда положительна, так как при образовании поверхности теплота поглощается. В результате внутренняя поверхностная энергия единицы поверхности больше поверхностной энергии Гиббса на теплоту образования единицы поверхности. Поэтому ее обычно называют полной поверхностной энергией.

$$\Delta U_S = \sigma - T \cdot (\frac{\partial \sigma}{\partial T})$$

Уравнение называется уравнением Гиббса — Гельмгольца. Оно связывает полную поверхностную энергию с энергией Гиббса (поверхностным натяжением). Из этого уравнения следует, что для определения полной поверхностной энергии необходимо знать зависимость

поверхностного натяжения от температуры. Конкретную зависимость можно получить только экспериментально.

Как было уже указано, для индивидуальных веществ теплота всегда положительна а это значит, что температурный коэффициент поверхностного натяжения отрицателен $(\partial G_s/\partial T)_p = (\partial\sigma/\partial T_p) < 0$ Таким образом, поверхностное натяжение индивидуальных веществ на границе с газом (воздухом) снижается с повышением температуры. Для большинства неполярных жидкостей эта зависимость линейная и в первом приближении может быть аппроксимирована простым соотношением

$$\sigma_T = \sigma_0 - a \cdot \Delta T$$

Другие вещества менее строго следуют такой зависимости, но часто отклонениями можно пренебречь, так как температурные коэффициенты слабо зависят от температуры. Зная температурный коэффициент поверхностного натяжения, легко подсчитать полную (внутреннюю) энергию той или иной межфазной поверхности. Значительный вклад в полную поверхностную энергию вносит энтропийная составляющая — теплота образования поверхности. Для многих органических веществ она составляет около половины полной поверхностной энергии. Это объясняется тем, что при переходе молекул и атомов из объема на поверхность связи разрываются и на поверхности вещество находится в состоянии более близком к паровой фазе, имеющей большую энтропию, чем в других агрегатных состояниях. Предложены полуэмпирические соотношения, более точно описывающие температурную зависимость поверхностного натяжения. Так как при критической температуре σ=0 (это было показано Д. И. Менделеевым) и, как установил венгерский ученый Л. Этвеш, линейной зависимости от температуры более точно следует параметр $\sigma V_M^{2/3}$ (иногда называемый мольной поверхностной энергией). Более точные наблюдения показали, что поверхностное натяжение имеет исчезающе малые значения уже при температурах, равных ***T—6***:

$$\sigma \cdot V_M^{2/3} = K \cdot (T_{kp} - 6 - T)$$

Соотношение называют законом Этвеша. Для неполярных жидкостей в системе СГС $K$ = 2,1 (в СИ $K$ = 2,1. $10^{-7}$), для полярных жидкостей $K$<2,1, а для жидкостей с большой молекулярной массой $K$>2,1.

Очень важным является полуэмпирическое соотношение, предложенное Сагденом:

$$\sigma = (\mathrm{P} \cdot \Delta\rho/\mathrm{M})^4$$

Где Р – величина, названная автором парахором, Δρ – разность плотностей жидкости и пара, М – молеклурная масса жидкости.

Парахор практически не зависит от температуры. Зависимость поверхностного натяжения от температуры компенсируется изменением плотности вещества. Отсюда следует, что парахор можно рассматривать как мольный объем с поправкой на эффект сжатия, обусловленный межмолекулярными силами,

В общем виде изменение энергетических параметров поверхности с ростом температуры можно изобразить графически:

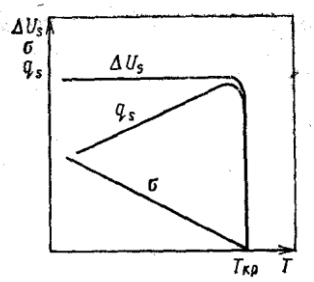



Рисунок 6 – Зависимость внутренней поверхностной энергии, поверхностного натяжения и теплоты образования поверхности от температуры.

# Адгезия, смачивание и растекание жидкостей

## Количественные характеристики когезии и адгезии

В гетерогенных системах различают межмолекулярные взаимодействия внутри фаз и между фазами.

Притяжение атомов и молекул внутри отдельной фазы называют *когезией* (от лат. *cohaesus* – связанный, сцепленный). Она определяет существование веществ в конденсированном состоянии и может быть обусловлена межмолекулярными и межатомными взаимодействиями различной природы. Когезионныё силы иногда называют силами аттракции (притяжения).

Понятия адгезии, смачивания и растекания относятся к межфазным взаимодействиям, которые наблюдаются между конденсированными фазами. Межфазное взаимодействие, или взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями конденсированных тел разной природы, называют *адгезией* (от лат. *adhaesio* – прилипание). Адгезия обеспечиваёт между двумя телами соединение определенной прочности благодаря физическим или химическим межмолекулярным силам. *Смачивание* и *растекание* – это адгезионные взаимодействия между жидким и твердым телом.

Явления адгезии и смачивания широко распространены как в природе, так и в технологических процессах. Склеивание материалов, нанесение лакокрасочных и неорганических покрытий, получение различных материалов на основе связующих и наполнителей (бетон, резина, стеклопластики и т. д.), сварка и паяние металлов, печатание, крашение — все эти процессы связаны с адгезией и смачиванием, которые в значительной степени определяют качество материалов и изделий.

Рассмотрим количественные характеристики когезионного взаимодействия. Работа когезии определяется затратой энергии на обратимый разрыв тела по сечению, равному единице площади. Чтобы разорвать тело с образованием двух новых поверхностей раздела, необходимо затратить работу, которая равна работе когезии, но противоположна по знаку:

$W_{разр} = -\Delta G$

Изменение энергии Гиббса в этом процессе:

$\Delta G = \Delta G_{кон} - \Delta G_{нач} = \sigma_{12} + \sigma_{12} - 0 = 2\sigma_{12}$

$-W_{разр} = W_к$

$W_к = 2\sigma_{12}$

Применительно к идеальному твердому телу величину Wк часто называют прочностью на разрыв (обратимый). Так как 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 (равновесное давление пара над телом) и др. Эти же параметры количественно характеризуют и поверхностное натяжение тел.

Адегзия — результат стремления системы к уменьшению поверхностной энергии. Поэтому адгезия является самопроизвольным процессом при соответствующих условиях Работа адгезии Wa’ характеризующая прочность адгезионной связи, определяется работой обратимого разрыва адгезионной связи, отнесенной к единице площади, Она измеряется в тех же единицах, что и поверхностное натяжение (Дж/м$^2$).

Чтобы получить соотношение между работой адгезии и поверхностными натяжениями взаимодействующих компонентов, представим себе две конденсированные фазы 2 и 3, имеющие поверхности на границе с воздухом 1, равные единице площади. При совмещении этих поверхностей, т. е. при нанесении одного вещества на другое, произойдет явление адгезии. Так как система останется двухфазной, то появится межфазное натяжение, равное $\sigma_{32}$. В результате первоначальная энергия Гиббса системы уменьшается на величину, равную работе адгезии:

$W_a = -\Delta G$,

где $\Delta G$ – изменение энергии Гиббса в процессе разрушения адгезионного слоя.

$\Delta G_{нач} = \sigma_{13}$

$\Delta G_{кон} = \sigma_{32} + \sigma_{12} - \sigma_{13}$

$\Delta G = \Delta G_{кон} - \Delta G_{нач} = \sigma_{32} + \sigma_{12} - \sigma_{13}$

$W_a = \sigma_{12} + \sigma_{13} - \sigma_{32}$ ***(уравнение Дюпре)***

Это ***уравнение Дюпре.*** Оно отражает закон сохранения энергии при адгезии. Из него следует, что работа адгезии тем больше, чем больше поверхностные натяжения исходных компонентов и чем меньше конечное межфазное натяжение. В то же время чем больше работа адгезии, т. е. межфазное взаимодействие, тем меньше межфазное натяжение. Межфазное натяжение станет равным нулю, когда исчезнет межфазная поверхность, что происходит при полном растворении фаз. Условие растворения следует из уравнения:

$W_a \geq \sigma_{12} + \sigma_{13}$ *или*

$$W_a \geq \frac{2\sigma_{12} + 2\sigma_{13}}{2} = \frac{W_{к2} + W_{к3}}{2}$$

Таким образом, условие растворения состоит в том, что работа адгезии между взаимодействующими телами должна быть равна или больше среднего значения суммы их работ когезии.

От работы адгезии необходимо отличать адгезионную прочность — работу, затраченную на разрушение адгезионного соединения. Эта величина отличается тем, что в нее входит как работа разрыва межмолекулярных связей (работа Wa)**,** так и работа затраченная на деформацию компонентов адгезионного соединения (работа деформации Wдеф):

$W_п = W_а + W_{деф}$

Очевидно, чем прочнее адгезионное соединение, тем больше будут подвергаться деформации компоненты системы к моменту ее разрушения. Работа деформации иногда может превышать обратимую работу адгезии в несколько раз. С ростом скорости приложении нагрузки на систему роль деформации возрастает.

## Теории адгезии

Процесс образовании адгезионной связи обычно делят на две стадии На первой, так называемой транспортной стадии происходит перемещение молекул адгезива (клеящего вещества, связующего) к поверхности субстрата (тело, на которое наносится адгезив) и их определенное ориентирование в межфазном слое, в результате чего обеспечивается тесный контакт между молекулами н функциональными группами молекул адгезива и субстрата. Протеканию первой стадии процесса адгезии способствуют повышение температуры и давления, а также перевод одной из фаз (обычно адгезива) в жидкое состояние с помощью растворения или плавления. Более тесный контакт между адгезивом и субстратом достигается после тщательной очистки взаимодействующих поверхностей. Вторая стадия адгезии состоит в непосредственном взаимодействии адгезива и субстрата, которое может быть обусловлено разными силами — от вандерваальсовых до химических. Силы ковалентных связей начинают действовать на расстояниях между атомами и молекулами, не превышающих 0,5 нм. Действие ионных и вандерваальсовых сил проявляется на более дальних расстояниях — приблизительно от 1 до 100 нм.

Известно несколько теорий адгезии. Каждая из них была разработана для объяснения конкретных результатов физико-химических экспериментов по измерению адгезионной прочности соединения «адгезив-субстрат» на макрообразцах и изучению влияния на *адгезионную прочность* различных факторов.

**Механическая (микрореологическая) теория адгезии**

Основателем механической теории адгезии является Мак-Бен. Согласно этой теории, адгезия осуществляется за счет затекания адгезива в поры или трещины на поверхности субстрата с последующим затвердеванием. При этом считается, что между адгезивом и субстратом образуются «заклепки», связывающие компоненты адгезионного соединения путем механического заклинивания. Таким образом, прочность адгезионного соединения определяется пористостью субстрата (включая форму пор) и прочностью пленки адгезива.

Механическое сцепление адгезива и субстрата, безусловно, играет существенную роль в обеспечении прочности адгезионного соединения, особенно если субстрат пронизан сеткой сквозных пор (ткань). Тем не менее, эта теория не объясняет адгезию непористых тел с гладкими поверхностями и не учитывает химическую природу и физико-химические свойства адгезива и субстрата. Основной вывод механической теории адгезии состоит в том, что увеличение площади контакта адгезива и субстрата приводит к увеличению прочности адгезионного соединения.

**Адсорбционная теория адгезии**

Адсорбционная (или молекулярная) теория адгезии разработана Дебройном и Мак-Лареном. Эта теория определяет адгезию как результат взаимодействия между адгезивом и субстратом за счет межмолекулярных сил, т.е. как физическую адсорбцию.

Основной вывод этой теории заключается в том, что высокая прочность адгезионного соединения достигается только в тех случаях, когда адгезив и субстрат обладают полярными функциональными группами. Это делает проблематичным объяснение адгезии между слабополярными и неполярными полимерами. Тем не менее, адсорбционная теория адгезии хорошо согласуется с представлениями о взаимосвязи адгезии и удельной свободной поверхностной энергией межфазных границ, величина которой определяется межмолекулярными взаимодействиями в объеме контактирующих фаз.

**Химическая теория адгезии**

Теория рассматривает явление адгезии как результат химического взаимодействия компонентов адгезионного соединения. Следует отметить, что резкую границу между адгезией, обусловленной физическими силами, и адгезией, реализующейся за счет образования химических связей между адгезивом и субстратом, провести нельзя точно так же, как нельзя четко разграничить явления физической адсорбции и хемосорбции. Очевидно, что здесь нельзя вести речь о единой модели образования адгезионного соединения, поскольку каждый случай адгезии в рамках данной теории реализуется по индивидуальному механизму.

**Электрическая теория адгезии**

Электрическая теория адгезии предложена Дерягиным и Кротовой.

Согласно этой теории, адгезия реализуется путем контактной электризации, имеющей место при тесном соприкосновении адгезива и субстрата. Адгезив и субстрат в адгезионном соединении отождествляются с обкладками электрического конденсатора, а процесс разъединения адгезива и субстрата - с раздвижением обкладок конденсатора. При этом между пластинами возникает разность потенциалов, которая растет с увеличением зазора между ними до наступления электрического разряда. При медленном разъединении адгезива и субстрата заряды успевают стечь с обкладок конденсатора, при высокой скорости разъединения высокая плотность заряда на обкладках конденсатора сохраняется вплоть до наступления разряда.

Следует отметить, что электрические явления, сопровождающие разрушение адгезионных соединений, наблюдаются лишь при определенных условиях эксперимента (абсолютно сухие образцы, большие скорости расслаивания). Кроме того, с точки зрения электрической теории адгезии, сближение химической природы адгезива и субстрата должно приводить к уменьшению контактной разности потенциалов, а, следовательно, и к снижению прочности адгезионного соединения. Этот тезис также не находит экспериментального подтверждения.

**Диффузионная теория адгезии**

Диффузионная теория, предложенная для объяснения адгезии полимеров, разработана Воюцким. С позиций этой теории адгезия обеспечивается посредством диффузии макромолекул или их сегментов через границу раздела «адгезив-субстрат» и образованием прочной связи между полимерами. Диффузия молекул одного полимера в другой есть ни что иное как растворение, которое приводит к исчезновению границы раздела фаз и образованию спайки между контактирующими телами (фазами). Таким образом, адгезия полимеров рассматривается как явление, затрагивающее не только поверхность раздела, но и достаточно широкие (порядка десятка мкм) слои контактирующих фаз и реализующееся посредством межмолекулярных сил.

Данная теория хорошо объясняет усиление адгезии при сближении химической природы компонентов. Однако экспериментальные данные, полученные в последнее время, свидетельствуют о необходимости рассмотрения процессов, происходящих именно вблизи межфазной границы «адгезив-субстрат». Для осуществления диффузионных процессов необходимо соблюдение двух условий: термодинамического, которое сводится к взаимной растворимости адгезива и субстрата и их совместимости, и кинетического, которое обеспечивается подвижностью макромолекул.

**Релаксационная теория адгезии**

Теория рассматривает процессы деформации, возникновение внутренних напряжений и их релаксацию в адгезиве при отделении пленок адгезива от поверхности субстрата. Следует отметить, что внутренние напряжения возникают в процессе формирования пленок адгезива и оказывают влияние на адгезионную прочность соединения «субстрат-адгезив». Природа адгезионной связи при этом не меняется: возникает лишь условие для изменения адгезии путем

уменьшения числа связей, приходящихся на единицу площади контакта адгезива и субстрата. Теория также учитывает возникновение и релаксацию внутренних напряжений в процессе эксплуатации материала, элементарной ячейкой которого является адгезионное соединение.

**Теория слабых граничных слоев**

Суть этой теории, разработанной Бикерманом, сводится к тому, что в зоне контакта адгезива и субстрата образуются «слабые» граничные слои с физико- химическими свойствами, отличными от свойств адгезива и субстрата, которые и определяют прочность адгезионного соединения. Рассуждения, положенные в основу данной теории, основаны на том, что вероятность разрушения адгезионного соединения строго вдоль межфазной границы крайне мала. Из этого следует, что механизм разрушения может быть только когезионным и экспериментально определяемая сила, необходимая для разрушения адгезионного соединения, адгезионной прочностью не является, а следовательно сведений об истинной адгезии величина *То* дать не может.

Представление о слабых граничных слоях занимает весьма важно для развития представлений о механизмах возникновения адгезионной прочности и разрушения адгезионных соединений: неотъемлемой частью большинства механических испытаний является контроль характера разрушения. Более того, при детальном рассмотрении некоторых межфазных явлений в полимерных системах обнаружено, что наряду с технологическими причинами возникновения слабых граничных слоев, существуют термодинамически обоснованные причины появления микрогетерогенности в поверхностных слоях, которые приводят, например, при контакте двух полимеров к образованию *переходных областей,* отличающихся по структуре и свойствам. Существенным плюсом данной теории является учет влияния среды, с которой контактирует адгезионное соединение.

Теория слабых граничных слоев почти не принимает во внимание химическую структуру адгезивов. Серьезной альтернативой этой теории является рассмотрение вопроса о локализации разрушений в элементарных ячейках волокнистых композитов.

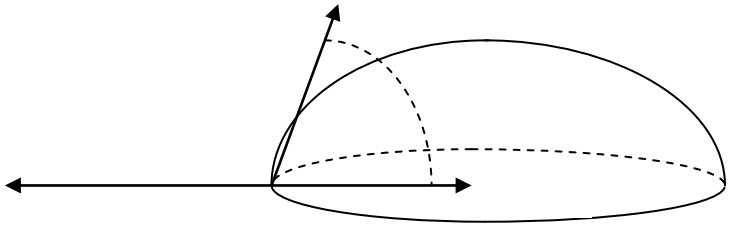
Большинство из изложенных выше теорий адгезии по существу описывают разрушение адгезионных соединений. Ключом к пониманию именно явления адгезии является четкое разграничение двух процессов - формирования адгезионного соединения и его разрушения.

Без контакта поверхностей адгезива и субстрата явление адгезии проявляться не может. Этот аргумент является обоснованием для рассмотрения адгезии с точки зрения физической химии поверхностных явлений.

## Смачивание и краевой угол

***Смачивание*** — это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым или другим жидким телом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся , одна из которых обычно является газом (воздухом). Степень смачивания количественно характеризуется безразмерной величиной косинуса краевого угла (угла смачивания), или просто *краевым углом (углом смачивания)*.

При нанесении небольшого количества жидкости, например, капли, на поверхность другой жидкости, имеющей большую плотность, или на поверхность твердого тела можно наблюдать два процесса, если приводимые в контакт вещества взаимно нерастворимы. В одном случае нанесенная жидкость остается на поверхность другой фазы в виде капли, принявшей при установившемся равновесии определенную форму. В другом случае капля растекается по поверхности.



Поверхностная энергия твердого тела, стремясь уменьшиться, растягивает каплю по поверхности. Эта энергия равна поверхностному натяжению твердого тела на границе с воздухом $\sigma_{3,1}$. 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. 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 $\sigma_{2.1}$ (силы гравитации не учитываются). Угол θ, который образован касательными к межфазным поверхностям ограничивающим смачивающую жидкость и имеет вершину на линии раздела трех фаз, называется ***углом смачивания***. Так как поверхностное натяжение можно рассматривать как энергию, приходящую на единицу площади, или как силу, действующую на еденицу длины, то все эти составляющие поверхностной энергии можно выразить с помощью векторов сил. При равновесии между ними соблюдается следующее соотношение:

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} \times \cos\theta$$

Полученное соотношение называется ***законом Юнга.*** Отсюда количественную характеристику смачивания как косинус краевого угла можно выразить через поверхностные межфазные натяжения следующим образом:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}$$

Важно отметить, что при выводе закона Юнга предполагается взаимное равновесие между всеми фазами. Отсюда следует, что в результате установления равновесия между парами жидкости и поверхностью твердого тела на последней образуется адсорбционная пленка, снижающая поверхностное натяжение твердого тела

Чем меньше угол θ и соответственно больше cos θ, тем лучше смачивание. При остром угле θ, т. е. при cos θ>0, поверхность считают хорошо смачиваемой данной жидкостью. Если же угол θ тупой, т е. cos θ < 0, то по отношению к данной жидкости поверхность смачивается плохо (часто говорят «не смачивается»). Таким образом, границей между смачиваемостью и несмачиваемостью является угол θ = 90°, или cos θ = 0. Полного несмачивания, т. е. такого положения, когда краевой угол равен 180°, практически никогда не наблюдается, т.к. при соприкосновении конденсированных тел поверхностная энергия всегда уменьшается и $\sigma_{2,3}$ не может оставаться равной сумме $\sigma_{3,1} + \sigma_{3,1}$.

Разные жидкости неодинаково смачивают одну и ту же поверхность. Согласно приближенному правилу лучше смачивает поверхность та жидкость, которая ближе по полярности к смачиваемому веществу (она сильнее с ним взаимодействует) и имеет меньшее поверхностное натяжение.

При нанесении на поверхность твердого тела двух жидкостей, нерастворимых друг в друге, между ними образуется краевой угол, характеризующий относительную способность этих жидкостей смачивать данное тело, т. е. **избирательность смачивания**. Очевидно, что та жидкость, которая лучше смачивает поверхность, обладает большим избирательным смачиванием по отношению к данному веществу (его поверхности).

## Связь работы адгезии с краевым углом

Уравнение Дюпре самостоятельно почти не используется для расчета работы адгезии из-за трудности определения поверхностного натяжения твердых тел на границе с газом (воздухом) в жидкостью. Удобную для расчета этой величины форму имеет соотношение, получаемое в результате сочетания уравнения Дюпре с законом Юнга. Если разность $\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}$ в уравнение Дюпре заменить ее выражением из закона Юнга

$\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} = \sigma_{2,1} \cdot \cos\theta$

получим

$Wa = \sigma_{21} (1 + cos\theta)$

Уравнение называют уравнением **Дюпре — Юнга**; оно связывает работу адгезии с краевым углом и позволяет рассчитать работу адгезии, если известны поверхностное натяжение жидкости и краевой угол. Обе эти величины можно сравнительно легко определить экспериментально.

Из уравнения четко видна разница между явлениями адгезии и смачивания. Принципиальное различие между явлениями адгезии и смачивания состоит в том, что смачивание имеет место при наличии сопряженных трех фаз.

Разделив обе части уравнения на 2, получим:

$$\frac{W_a}{W_к} = \frac{1 + \cos\theta}{2}$$

Так как смачивание количественно характеризуется косинусом краевого угла, то в соответствии с полученным уравнением оно определяется отношением работы адгезии к работе когезии для смачивающей жидкости

Из уравнения следует, что для увеличения смачивания надо увеличить работу адгезии или уменьшить работу когезии (поверхностное натяжение) жидкости, например, введением ПАВ, изменением температуры. Лучше смачивает та жидкость, которая имеет меньшее поверхностное натяжение, или работу когезии. Органические жидкости имеют низкие поверхностные натяжения и. поэтому смачивают большинство поверхностей разной природы. Так, углеводородьг, имеющие $\sigma = (17 — 28)\ 10^{-3}$ Дж/м$^2$, смачивают почти все известные твердые тела. Вода смачивает только полярные вещества, а ртуть плохо смачивает или не смачивает большинство (особенно неметаллических) тел.

Адгезия в значительной степени определяется природой функциональных групп молекул контактирующих веществ. Например, близкие значения работы адгезии к воде имеют соединения с одинаковыми функциональными группами (в двухфазных системах жидкость— жидкость); изовалериановая (94,6 $10^{-3}$ Дж/м$^2$) и гептиловая (94,8 $10^{-3}$ Дж/м$^2$) кислоты. Все это свидетельствует об ориентировании молекул в поверхностном слое при адгезии. На границе раздела фаз в сторону воды обращены гидрофильные группы указанных соединений, и они почти полностью обеспечивают адгезию к воде Разность между работой адгезии к воде и работой когезии контактирующей с ней жидкости может служить мерой полярности и гидрофильности последней.

## Инверсия смачивания

При различных химических и физических воздействиях лиофильность поверхности может быть изменена, вплоть до замены гидрофильности на гидрофобность и наоборот (**инверсия смачивания**). На практике инверсия смачивания чаще всего осуществляется с помощью модифицирования твёрдой поверхности с помощью поверхностно-активных веществ. Такая модификация производится погружением твёрдого тела в раствор с достаточно высокой для достижения предельной адсорбции концентрацией соответствующего ПАВ. При этом молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности плотным слоем, что изменяет её свойства. Так, адсорбируясь на гидрофобной поверхности, молекулы ПАВ ориентируются неполярными частями в сторону твёрдого тела, а полярными – в сторону окружающей среды. Если адсорбционное связывание ПАВ с поверхностью достаточно прочное, то адсорбционный слой сохраняется на поверхности и после высушивания. При этом с внешней средой контактирует новая поверхность, образованная полярными группами (рис. 7 *а*), и твёрдое тело становится гидрофильным (происходит **гидрофилизация** поверхности). В случае адсорбции на гидрофильном теле молекулы ПАВ ориентируются противоположным образом, и происходит **гидрофобизация** поверхности (рис. 7 *б*).

*а* *б*

Рисунок 7 - Ориентация молекул поверхностно-активных веществ при адсорбции на гидрофобной (*а*) и гидрофильной (*б*) твёрдой поверхности

С помощью инверсии смачивания направленно регулируют лиофильность и лиофобность твёрдых тел при флотации, при пропитке тканей с целью придания непромокаемости одежде. Следует, однако, помнить, что такая пропитка тканей действует лишь ограниченное время, потому что ПАВ в силу своей дифильности растворяются в дождевой воде, и со временем ткань теряет водоотталкивающие свойства. Возможно частичное изменение гидрофильности кожи для улучшения всасывания лекарственных веществ, например, из мазей при добавлении определённых ПАВ в состав этих мазей.

# Смачивание реальных твердых тел

Рассмотренные закономерности смачивания выполняются на всех поверхностях жидкостей и только на идеально гладких и однородных поверхностях твердых тел. На поверхности реальных твердых тел обязательно имеются шероховатости, неоднородности, поры, трещины и т. п., от которых зависит краевой угол и которые затрудняют определение равновесных краевых углов.

Отклонения статических краевых углов от равновесных значений характеризуются **гистерезисом смачивания**, анализ которого позволяет вскрыть его причины. Эти причины могут быть различными: загрязнение поверхности твердых тел, идущие процессы испарения, растворения**,** адсорбции и т. п. Рассмотрим кинетический гистерезис, обусловленный, главным образом, отсутствием поступательного теплового движения молекул твердого тела (другими словами, наличием потенциального барьера), что сдерживает (замедляет) достижение равновесной формы капли.

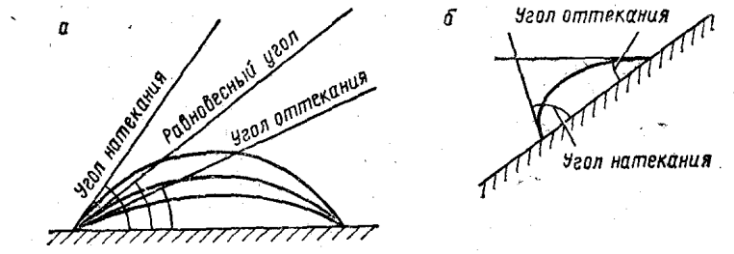



Рисунок 8 – Формирование углов натекания и отекания при изменении количества в капле (а) и угла наклона поверхности (б)

Краевые углы при кинетическом гистерезисе зависят от времени нахождения капли жидкости на поверхности твердого тела. При наличии гистерезиса смачивания различают краевые углы натекания и оттекания. Убедиться в их наличии легко, если к капле жидкости, образующей на твердой поверхности равновесный краевой угол, аккуратно добавить очень небольшое количество той же жидкости или отобрать от нее небольшое количество жидкости. Как видно из рис., в обоих случаях площадь, занимаемая каплей, сразу не изменится, а соответственно увеличится или уменьшится так называемый статический краевой угол При увеличении капли формируется краевой угол натекания, а при ее уменьшении — краевой угол оттекания.

За образованием краевых углов натекания и оттекания удобно наблюдать, если наклонять пластину, на которую нанесена капля. В нижней ее части образуется угол натекания, а в верхней — угол оттекания, Чаше всего под этими терминами имеют в виду предельные значений этих углов т.е. максимальный угол — угол натекания и минимальный угол — угол оттекания. При достижении этих углов начинает изменяться площадь, занимаемая каплей: она увеличивается при достижении предельного угла натекания и уменьшается при достижении предельного угла оттекания. В этот момент преодолевается потенциальный барьер, тормозящий достижение равновесия. Величину потенциального барьера можно определить, наклоняя постепенно пластину с каплей: в момент начала течения капли достигаются предельные углы, а составляющая силы тяжести, направленная параллельно поверхности пластины, равна силе сопротивления.

Зная силу сопротивления, приходящуюся па единицу длины периметра контакта (потенциальный барьер), можно получить соотношение между предельными углами натекания (оттекания) и равновесным краевым углом. Так как угол натекания θ больше равновесного краевого угла θ, то

$\sigma_{2,1} \cdot \cos\theta_{нт} < \sigma_{2,1} \cdot \cos\theta$

Метастабильное равновесие возможно при условии, что разница между правой и левой частью неравенства равна силе сопротивления (трения), или потенциальному барьеру. Поэтому

$\sigma_{2,1} \cdot \cos\theta_{нт} = \sigma_{2,1} \cdot \cos\theta - \psi_{нт}$

$\cos\theta_{нт} = \cos\theta - \psi_{нт} / \sigma_{2,1}$

для угла отекания получим

$\sigma_{2,1} \cdot \cos\theta_{от} = \sigma_{2,1} \cdot \cos\theta + \psi_{от}$

где $\psi_{нт}$ и $\psi_{от}$ – потенциальные барьеры для статистических углов натекания и отекания соответственно.

Если потенциальный барьер, который возникает даже на гладких поверхностях, тормозит достижение равновесного значения краевого угла, то шероховатость твердых тел изменяет равновесный угол. Шероховатость характеризует микрорельеф поверхности твердого тела, т.е.

наличие выступов и впадин поверхности. Количественно шероховатость характеризуется высотой (глубиной) выступа (впадины) или с помощью коэффициента шероховатости ***K*** отношения фактической площади поверхности (с учетом площади выступов и впадин) к ее проекции на горизонтальную плоскость. Из определения следует, что всегда ***K* >1** Например, даже после шлифовки поверхность металлов может иметь ***K* = *1,005***. Влияние шероховатости на равновесный краевой угол легко учесть при условии, что размер капли значительно больше среднего размера выступов и впадин на поверхности.

$K = \cos\theta_ш / \cos\theta$

Где $\cos\theta_ш$ – краевой угол на шероховатой поверхности

Соотношение носит название уравнения Дерягина-Венцеля. Т.к. всегда К>1, то $|\cos\theta_ш| > |\cos\theta|$. При смачивании $\cos\theta > 0$ и шероховатость уменьшает угол смачивания, т.е. улучшает смачивание. Если $\cos\theta < 0$, то шероховатость увеличивает угол смачивания, т.е. ухудшает смачивание.

## Теплота смачивания

Под *теплотой смачивания* понимают теплоту, выделяющуюся при взаимодействии жидкости с поверхностью другой жидкости или твердого тела. Смачивание и адгезия, как отмечалось выше,— самопроизвольные процессы, идущие с уменьшением поверхностной энергии Уменьшается не только энергия Гиббса (межфазное натяжение), но и внутренняя (полная) энергия поверхностного слоя. Так как явление смачивания характерно для конденсированных систем, то можно также сказать, что энтальпия системы до смачивания больше энтальпии этой системы после смачивания, и поэтому при смачивании всегда выделяется теплота. Таким образом, теплота смачивания равна разности полных поверхностных энергий, или энтальпий систем после смачивания и до него

$-\lambda = \Delta H = H_2 - H_1$

Различают дифференциальную и интегральную теплоты смачивания. Эти теплоты зависят от количества жидкости, смачивающей поверхность того или иного тела.

***Дифференциальную теплоту смачивания*** $\lambda^x_d$ можно определить как теплоту, выделившуюся при добавлении бесконечно малого количества жидкости на поверхность при данном заполнении x (при данном количестве смачивающей жидкости, нанесенной на единицу поверхности) и рассчитанную на единицу количества (на 1 моль) жидкости.

Дифференциальная теплота смачивания характеризует поле поверхностных сил в данной точке или в данном сечении, находящихся на определенном расстоянии от границы раздела фаз. Она снижается по мере удаления от смачиваемой поверхности, т. е от источника поверхностных сил.

Дифференциальная теплота смачивания определяется уравнением

$$\lambda^x_d = RT^2(\partial \ln p_x/\partial T)_x - RT^2\,\partial \ln p_s/\partial T$$

где $p_s$ – давление насыщенного пара над свободной жидкостью; $p_x$ - давление насыщенного пара над жидкостью при данном заполнении x.

Второй член правой части уравнения представляет собой теплоту конденсации пара L в «свободную» жидкость (при нормальных условиях). Первый член правой части является теплотой конденсации Qx пара на поверхности в жидкость, связанную полем поверхностных сил, облегчающих конденсацию. Конденсация на поверхности происходит при меньших давлениях пара. Теплота конденсации на поверхности включает теплоту конденсации пара L и теплоту смачивания $\lambda^x_d$, или

$$\lambda^x_d = Q_x - L$$

Дифференциальная теплота смачивания всегда положительна т. е. при смачивании теплота выделяется. При $Px = Ps$ $\lambda_d = 0$. Это соответствует такому количеству жидкости (толщине ее слоя), после нанесения которого на поверхность добавляемая жидкость уже не взаимодействует с поверхностью. Из уравнения следует, что для определения дифференциальной теплоты смачивания нужно экспериментально установить зависимость давления насыщенного пара от температуры при данном заполнении x. Теплоту смачивания можно измерить и непосредственно с помощью калориметра.

***Интегральная теплота смачивания*** — теплота, выделяющаяся при нанесении какого-то количества жидкости x на единицу площади поверхности. Очевидно, чем большее количество жидкости взаимодействует с поверхностью, тем больше интегральная теплота смачивания. Последняя связана с дифференциальной теплотой смачивания соотношением

$$\lambda_i = \int \lambda_d \, dx$$

Интегральную теплоту смачивания при нанесении жидкости, взятой с избытком, который уже не взаимодействует с поверхностью, называют полной или просто теплотой смачивания. для ее определения по уравнению интеграл берется от нуля до бесконечности. Чем больше смачивающей жидкости, тем меньше дифференциальная и больше интегральная теплоты смачивания

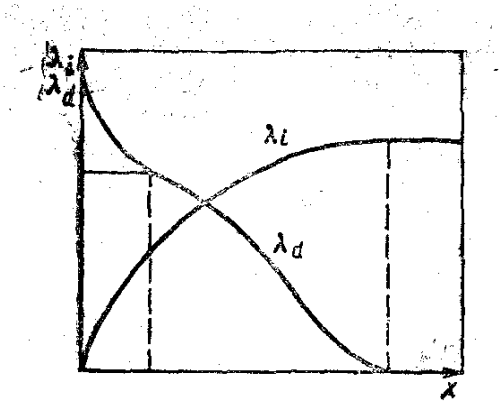



Рисунок 9 – Зависимость интегральной и дифференциальной теплот смачивания от количества нанесенной жидкости

В пределе, когда избыточное количество жидкости уже не взаимодействует с поверхностью, дифференциальная теплота смачивания равна нулю, а интегральная полной теплоте смачивания. При малых количествах жидкости, пока вся эквипотенциальная поверхность не покрыта монослоем, дифференциальная теплота постоянна. При смачивании реальных твердых тел, поверхность которых не является эквипотенциальной, она снижается с самых первых порций жидкости, так как в первую очередь с жидкостью взаимодействуют наиболее активные участки поверхности.

## Растекание жидкости. Эффект Марангони

Выше указывалось, что капля жидкости, нанесенная на поверхность, может остаться в определенном участке поверхности, и система будет находиться в равновесии в соответствии с законом Юнга или же капля будет *растекаться* по поверхности.

Рассмотрим условие растекания жидкости *2* по поверхности *3.* Это условие можно получить из закона Юнга, если принять, что растекание происходит при краевом угле $\theta \leq 0$. Тогда получим:

$\sigma_{3,1} \geq \sigma_{2,3} + \sigma_{2,1}$

При таком условии равновесие между смачивающей жидкостью и поверхностью другого тела становится невозможным и происходит растекание. Из соотношения следует, что уменьшение межфазного натяжения σ2,3 (увеличение работы адгезии) и уменьшение поверхностного натяжения жидкости σ2,1 способствуют растеканию жидкости на поверхности смачиваемого тела. Если разность σ31—σ2,3 заменить выражением из уравнения Дюпре, то получим условие растекания, записываемое в виде

$W_a - \sigma_{2,1} \geq \sigma_{2,1}$

$W_a \geq W_к$

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.

Условие растекания можно представить через коэффициент растекания по **Гаркинсу**

$f = \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} - \sigma_{2,1}$

$f = W_a - W_k$

При положительном значении коэффициента жидкость растекается по поверхности, при отрицательном — не растекается

При растекании большое значение имеет когезия нанесенной на поверхность жидкости. Например, многие органические вещества растекаются на поверхности воды, а вода, как правило, не растекается на органических веществах, что обусловлено значительно большей когезией воды.

Уменьшение поверхностного натяжения смачиваемых жидкости или твердого тела ухудшает растекание: Уменьшение поверхностного натяжения может быть обусловлено загрязнением поверхности. Например, вода растекается на чистой ртути; если же в ртути имеются примеси, то вода не растекается. Часто с повышением температуры увеличивается работа адгезии и уменьшается работа когезии смачивающей жидкости. В результате нерастекающаяся жидкость с изменением температуры станет растекаться. Жидкость можно заставить растекаться или смачивать, добавляя в нее вещества, уменьшающие ее поверхностное натяжение и увеличивающие работу адгезии со смачиваемой поверхностью. Например, для увеличения растекания на воде в наносимую на нее жидкость добавляют вещества с сильно полярными группами, которые, взаимодействуя с водой, увеличивают работу адгезии. Благодаря стремлению нижней жидкости к уменьшению поверхностной энергии и в результате молекулярно-кинетического движения в ней молекулы растекающегося вещества распространяются по поверхности и, как правило, образуют мономолекулярный слой. При избытке нанесенной жидкости образуются или капли, равновесные с монослоем, или более толстые пленки, особенно до момента взаимного насыщения жидкостей. Механизм растекания на твердых телах отличается от механизма растекания на поверхностях жидкостей, для которых характерна молекулярная подвижность. На твердых поверхностях жидкости растекаются благодаря диффузии, капиллярности, летучести жидкости и по другим причинам. Условия растекания остаются теми же.

Растекание жидкости с меньшим поверхностным натяжением по жидкости с большим поверхностным натяжением — проявление **эффекта Марангони.** Под этим эффектом понимают движение (течение) в поверхностных слоях, вызываемое градиентом поверхностного натяжения. Обычно неоднородность по поверхностному натяжению обусловлена неодинаковостью состава и температуры в разных точках межфазной поверхности. Течение происходит из области малых в сторону больших поверхностных натяжений вследствие самопроизвольного уменьшения энергии Гиббса поверхности

Эффект Марангони существенную роль играет в процессах массопереноса (экстракция. абсорбция и др). Оп проявляется в изменении коэффициента массопередачи благодаря появлению межфазной конвенции и в изменении поверхности фазового контакта (при малой глубине одной из фаз). В частности, эффект Марангони влияет на устойчивость пленок, в зависимости от условий и природы компонентов устойчивость пленок может увеличиваться или уменьшаться. Разрыв пленки под действием эффекта Марангони можно ,наблюдать на следующем примере. Если в центр тонкой пленки воды, находящегося на поверхности стола нанести каплю спирта, то жидкость немедленно устремится от места нанесения спирта во все стороны, оставляя поверхность стола почти сухой — произошел разрыв пленки.

# Адсорбционные равновесия

## Адсорбция и ее связь с параметрами системы

Как было показано выше, поверхностная энергия стремится самопроизвольно уменьшиться. Это выражается в уменьшении межфазной поверхности или поверхностного натяжения. К явлениям, происходящим вследствие стремления к самопроизвольному снижению поверхностного натяжения, относится адсорбция. Адсорбция представляет собой процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой. Адсорбция может наблюдаться в многокомпонентных системах и при перераспределении компонентов в поверхностный слой предпочтительнее переходит тот компонент, который сильнее уменьшает межфазное (поверхностное) натяжение. В однокомпонентной системе при формировании поверхностного слоя происходит изменение его структуры (сгущение, уплотнение), которое часто называют **автоадсорбцией.**

В общем случае адсорбция может происходить не только благодаря стремлению поверхностной энергии к уменьшению. Она может быть результатом химического взаимодействия компонента с поверхностью вещества, и тогда поверхностная энергия может даже возрастать на фоне уменьшения энергии всей системы. Несмотря на то что адсорбция происходит на границе раздела фаз, принято более плотную фазу, (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 смежных фаз, которое придает определенную специфику явлению адсорбции, различают адсорбцию газов на твердых адсорбентах, адсорбцию растворенных веществ на границах твердое тело — жидкость, жидкость — жидкость, а также адсорбцию на границе жидкий раствор — газ.

Для количественного описания адсорбции применяют в основном две величины. Одна измеряется числом молей или граммов, приходящимся на единицу поверхности или на единицу массы адсорбента (для твердого в порошкообразном состоянии); ее принято обозначать буквой $A$**=[моль(гр)/м$^2$(кг)].** Другая характеристика величины адсорбции определяется избытком вещества в поверхностном слое по сравнению с его количеством в таком же объеме фазы, также отнесенным к единице площади поверхности или единице массы адсорбента. Эту величину называют гиббсовской адсорбцией и обозначают буквой **Г=[моль/м$^2$(кг)]**. При установлении равновесия в системе количество адсорбированного вещества в поверхностном слое находится в определенной зависимости от концентрации или парциального давления этого компонента в объеме и от температуры. Относительно величины адсорбции $A$ уравнение состояния имеет следующий общий вид:

$$A=f(c,T)=f'(p,T)$$

где $c$ и р—равновесная концентрация и парциальное давление адсорбата соответственно; $T$ — температура.

Из соотношения следует, что зависимость величины адсорбции от параметров системы может быть трех видов:

Зависимость величины адсорбции от концентрации (или парциального давления) вещества при постоянной температуре называется ***изотермой***

Зависимость величины адсорбции от температуры при постоянной концентрации (или парциальном давлении) вещества называется ***изопикной*** (или *изобарой)*.

Зависимость концентрации (или парциального давления) вещества в объеме от температуры постоянной. величине адсорбции называется ***изостерой***

Обеспечивать постоянство температуры, безусловно, проще, поэтому наиболее распространенной зависимостью, получаемой экспериментально, является изотерма, другие две зависимости можно графически построить из серии изотерм, полученных при различных температурах.

Покажем, что изотерма, изопикна, изостера связаны математически. Из уравнения следует, что полный дифференциал от величины $A$ может быть выражен через частные производные:

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_T dC + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_C dT$$

Если принять постоянной величину *A,* то

$$\left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_T \left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_A + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_C = 0$$

Умножив обе части последнего соотношения на *(ДТ/ДА),* получим:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_T \left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_A \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_C = -1$$

В данном случае частные производные -представляют собой изотерму, изостеру и изопикну соответственно, а уравнение выражает дифференциальное соотношение между ними. Оно позволяет найти любую из производных, когда известны остальные. Можно определить знаки этих производных Производная *(дА/дс)*т всегда положительна. Это объясняется тем, что химический потенциал и соответственно активность адсорбата с установлением равновесия выравниваются во всей системе. Отсюда с увеличением концентрации (давления) адсорбата в объеме растет его концентрация в поверхностном слое, т. е. величина адсорбции *А*. Таким образом, две другие производные имеют разные знаки. Необходимо отметить, что на аналогичных зависимостях гиббсовской адсорбции Г могут наблюдаться максимумы и минимумы.

## Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса. Гиббсовская адсорбция

Как было указано выше, в результате адсорбции происходит перераспределение компонентов между объемными фазами и поверхностным слоем, что влечет за собой изменение их химических потенциалов в системе, поэтому этот процесс можно рассматривать как превращение поверхностной энергии в химическую.

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i$$

где $\Gamma_i = n_i/S$ – поверхностный избыток компонента в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объемной фазе – величина гиббсовской адсорбции.

Уравнение называют ***фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса.*** Поверхностный избыток адсорбата был отнесен Гиббсом к единице поверхности в предположении, что поверхностный слой не имеет объема.

В соответствии с методом избыточных величин Гиббса *гиббсовскую* адсорбцию *Г* можно выразить как

$$\Gamma_i = \frac{n_i - \left(n_i' + n_i''\right)}{s} = \frac{n_i^s}{s},$$

где $n_i$ – количество вещества в реальной системе; $n_i'$ – в фазе *I,* $n_i''$ – в фазе *II* идеальной системы; $n_i^s$ – избыточное количества вещества в поверхностном слое; *s* – площадь межфазной поверхности.

*Гиббсовская адсорбция – это избыток или недостаток вещества в межфазном поверхностном слое, приходящийся на единицу площади поверхности или единицу массы поверхности по сравнению с количеством вещества в таком же объеме фазы:*

$$\Gamma_i = \frac{c_i^s \cdot V}{s} = c_i^s \cdot \delta,$$

где $c_i^s$ – избыточная концентрация вещества в поверхностном слое; *s* – площадь межфазной поверхности; $\delta$ – толщина поверхностного слоя.

Для практического определения величины гиббсовской адсорбции можно использовать формулу:

$$\Gamma_i = \frac{\left(c_o - c\right) \cdot V}{m},$$

где $c_o$ – начальная концентрация вещества в растворе; *c* – равновесная концентрация вещества в растворе, содержащем адсорбент; *V* – объем раствора; *m* – масса адсорбента.

*Г* может быть положительной, если вещество концентрируется на поверхности, и отрицательной, если происходит переход вещества с поверхности в объем. *Г* равна нулю, если концентрации искомого компонента в поверхностном слое и объемной фазе совпадают.

Простых и доступных методов определения избытка растворенного вещества в адсорбционном слое на границах раздела жидкость-газ и жидкость-жидкость пока нет. Однако адсорбция в растворах всегда сопровождается изменением поверхностного натяжения. Это позволяет определять величину адсорбции вещества по изменению поверхностного натяжения раствора.

Процессы адсорбции в коллоидных системах идут в сторону самопроизвольного увеличения градиента концентрации веществ на межфазной поверхности. Такие системы в процессе диспергирования способны совершать полезную работу за счет градиента хим. потенциала.

Для достаточно разбавленных растворов:

$\mu = \mu_o + RT\ln c$ .

$d\mu = RT\, dc/c$

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

Растворителем в данном случае может быть не только индивидуальное вещество, но и смесь макрокомпонентов. Если адсорбция происходит из газовой фазы, то, выразив концентрацию в соответствии с уравнением Менделеева — Клапейрона через давление (p =*cRT),* получим:

$$\Gamma = -\frac{P}{RT}\cdot\frac{d\sigma}{dP},$$

## Поверхностная активность. Поверхностно-активные и инактивные вещества

В адсорбционном уравнении Гиббса (11.51) влияние природы веществ на адсорбцию отражает производная ***dσ/dc.*** Эта производная определяет и знак гиббсовской адсорбции. Таким образом, величина ***dσ/dc*** может служить характеристикой поведения веществ при адсорбции. Чтобы исключить влияние концентрации на производную, берут ее предельное значение при $c \to 0$; эту величину П. А. Ребиндер назвал ***поверхностной активностью:***

$$g = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_{c\to 0} = RT\left(\Gamma/c\right)_{c\to 0}$$

Поверхностная активность является важнейшей адсорбционной характеристикой веществ, определяющей многие их свойства и области применения. Единицами измерения поверхностной активности в СИ являются дж.м/моль или Н.м2/моль, а также в гиббсах (эрг . см/моль).

Уравнение показывает, что чем сильнее уменьшается поверхностное натяжение с увеличением концентрации адсорбируемого вещества, тем больше поверхностная активность этого вещества. Физический смысл поверхностной активности состоит в том, что она представляет силу, удерживающую вещество на поверхности и рассчитанную на единицу гиббсовской адсорбции.

Поверхностную активность можно определить графически как отрицательный тангенс угла наклона касательной, проведенной к кривой σ=*f(c)* в точке пересечения ее с осью ординат.

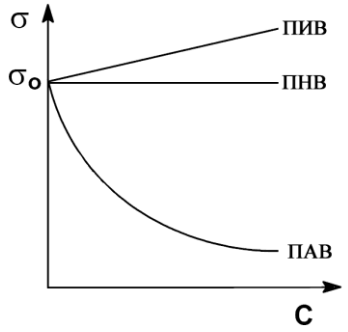



Рисунок 10 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации для различных типов веществ

Поверхностная активность, как и гиббсовская адсорбция, может быть положительной и отрицательной. Абсолютное значение и знак ее зависят от природы как адсорбируемого вещества, так и среды (растворителя). Если с увеличением концентрации вещества поверхностное натяжение на границе раздела фаз понижается, то такое вещество называют ***поверхностно-активным***. Для таких веществ

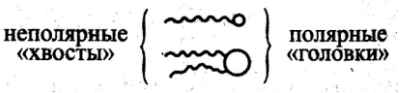
$$g > 0, \quad d\sigma/dc < 0, \quad \Gamma > 0$$

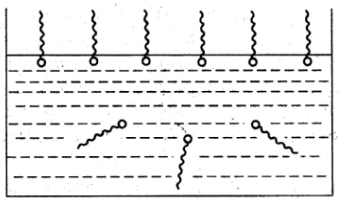
Вещества, повышающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз с увеличением концентрации, называют ***поверхностно-инактивными***. Для них

$$g < 0, \quad d\sigma/dc > 0, \quad \Gamma < 0$$

Отрицательная гиббсовская адсорбция Г<0 означает, что концентрация адсорбируемого вещества в объеме больше чем в поверхностном слое. При увеличении концентрации поверхностно-инактивного вещества в объеме его концентрация в поверхностном слое растет медленнее. В результате с ростом концентрации поверхностно-инактивного вещества в объеме растет отрицательная величина гиббсовской адсорбции.

Термин поверхностно-активные вещества (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 (углеводородную) часть и полярную. Полярные части органических ПАВ включают электрофильные атомы – O, N, S, P и др. (например, группы –OH, –COOH, –COH, =CO, –SH,, $SO_2H$, $–PO_3H$). Углеводородные радикалы выталкиваются из воды на поверхность, и их адсорбция Г > 0. ПАВ типа обычных мыл (олеат натрия) в концентрации 10 моль/см$^3$ (1 моль/л) понижают σ воды при 298 К с 72,5 до $30*10^{-3}$ Дж/м2, что дает $g=4*10^7$ гиббсов. Это значит, что в определенной толщине поверхностного слоя концентрация ПАВ в $3.\ 10^4$ раз (т. е. в десятки тысяч раз) превышает концентрацию ПАВ в объеме раствора.



Вещества, которые увеличивают поверхностное натяжение, называют *поверхностно-инактивными веществами* (ПИВ). Они обычно представляют собой низкомолекулярные органические или неорганические электролиты (соли, кислоты, щелочи), которые диссоциируют на ионы, имеющие высокое сродство к воде. Такие ионы стремятся уйти с поверхности раствора в объем; для них гиббсовская адсорбция отрицательна, т. е. $\Gamma < 0$. Особенностью ПИВ является их высокая растворимость в сильнополярных средах (воде).

Возможны также случаи, когда растворенное вещество практически не влияет на поверхностное натяжение раствора, оно равномерно распределяется между объемом и поверхностью раствора. Такие вещества называют *поверхностно-неактивными веществами* (ПНВ). Пример ПНВ – раствор сахара в воде.

## Энергетические параметры адсорбции

Наибольшее практическое значение имеет адсорбция газов и паров на твердых адсорбентах. Поверхность твердого тела энергетически неоднородна. Кроме того, весьма сложен учет взаимодействий молекул адсорбата с совокупностью молекул адсорбента и изменений состояния адсорбата и адсорбента при адсорбции. Поэтому важной характеристикой адсорбционного процесса является теплота адсорбции. Она служит мерой интенсивности адсорбционных сил - сил взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента, а также молекул адсорбата между собой.

Интенсивность взаимодействия адсорбент - адсорбат зависит от состояния адсорбента, от того, какое количество адсорбата предварительно адсорбировано его поверхностью (от заполнения поверхности). Поэтому различают интегральную и дифференциальную теплоты адсорбции (подобно тому, как эти понятия употребляются применительно к теплотам растворения).

*Интегральной теплотой адсорбции Q называется полное количество теплоты, выделяющейся при адсорбции n молей адсорбата.*

$$-G_S = -\sum \Delta\mu_i d\Gamma_i$$

*Интегральную теплоту адсорбции* можно получить интегрированием дифференциальной теплоты адсорбции

$$Q_S = \int q_d d\Gamma$$

Она определяет теплоту адсорбции до данного заполнения поверхности и измеряется в единицах теплоты, приходящейся на единицу площади поверхности (или массы) адсорбента.

*Дифференциальной теплотой адсорбции $q_d$ называют отнесенное к 1 моль адсорбата дополнительное количество теплоты, выделяющейся при адсорбции бесконечно малого количества адсорбата.*

$$\Delta G_d = {\partial \Delta G_S}/{\partial \Gamma} = \Delta\mu$$

Из этого уравнения следует, что дифференциальное изменение энергии Гиббса при адсорбции равно изменению химического потенциала адсорбата при переходе 1 моль его из стандартного состояния (жидкость, насыщенный пар) на поверхность адсорбента. Величина, равная дифференциальному изменению энергии Гиббса при адсорбции, взятая с обратным знаком, называется дифференциальной работой адсорбции или *адсорбционным потенциалом:*

$$\varepsilon = -\Delta\mu = RT \ln\left({p_S}/{p}\right)$$

где p – давление газа адсорбата в системе, $p_S$ – давление насыщенного пара над адсорбатом

Так как адсорбция увеличивается с ростом давления (концентрации) вещества, то из уравнения следует, что дифференциальная работа адсорбции, уменьшаясь с увеличением давления (концентрации) адсорбата, уменьшается и с ростом величины адсорбции.

*Дифференциальное изменение энтропии*

$$\Delta S_d = -R \ln\left({p}/{p_S}\right) - RT\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\Gamma + RT\frac{\partial \ln p_S}{\partial T}$$

*Дифференциальное изменение энтальпии*

$$-\Delta H_d = RT^2\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\Gamma - RT^2\frac{d \ln p_S}{dT}$$

Первое слагаемое правой части уравнения выражает *дифференциальную теплоту адсорбции:*

$$q_d = RT^2\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\Gamma$$

Второе слагаемое выражает теплоту объемной конденсации пара

$$L = RT^2\frac{d \ln p_S}{dT}$$

Величина, обратная по знаку изменению энтальпии адсорбции, получила название *чистой теплоты адсорбции:*

$$\lambda_d = q_d - L$$

Для расчета дифференциальных изменений энтропии и энтальпии необходимо знать зависимость давления пара от температуры при постоянной величине адсорбции Г (определение изостер). По этим зависимостям можно получить необходимые значения температурных коэффициентов для давления пара при данных заполнениях поверхности адсорбента (величинах адсорбции).

Для определения энтропии и дифференциальной теплоты адсорбции строят график в координатах ln p — 1/T

$$(\ln p)_\Gamma = -\frac{q_d}{R}\frac{1}{T} + const$$

дифференциальная теплота адсорбции определяется из тангенса угла наклона прямой ($tg\alpha = -q_d/R$). Построение изостер при разных заполнениях поверхности адсорбента позволяет проследить изменение дифференциальной теплоты адсорбции, которую часто называют *изостерической.* По мере заполнения поверхностного слоя изостерическая теплота адсорбции уменьшается. Теплоты адсорбции паров и газов положительны (энтальпия уменьшается) т. е. теплота выделяется из системы.

# Адсорбционные взаимодействия

Адсорбцию можно рассматривать как взаимодействие молекул адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента. Процессы адсорбции классифицируют в соответствии с типом взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Различают *физическую* (молекулярную) адсорбцию, *хемосорбцию* (химическое присоединение атома молекулы) и *ионный обмен.* В данном разделе рассматривается, главным образом физическая адсорбция газов и паров.

Для физической адсорбции характерно взаимодействие адсорбента и адсорбата за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей: эти адсорбционные силы обеспечивают притяжение. На близком расстоянии проявляются короткодействующие силы отталкивания. Силы Ван-дер-Ваальса включают три вида взаимодействий:

***Ориентационные силы*** действуют между полярными молекулами, обладающими дипольным моментом больше нуля. Взаимодействие диполей зависит от их взаимной ориентации, что и дало название силам диполь-дипольного взаимодействия. Эти силы максимальны, когда дипольные моменты молекул располагаются вдоль одной линии благодаря тому, что в этом случае расстояния между разноимёнными зарядами меньше, чем между одноимёнными. В результате притяжение диполей превосходит их отталкивание. Тепловое движение непрерывно хаотично меняет ориентацию полярных молекул, но среднее по всевозможным ориентациям значение силы имеет величину, не равную нулю.

***Индукционные силы*** возникают при взаимодействии полярной и неполярной молекул. Полярная молекула создаёт электрическое поле, которое поляризует неполярную молекулу. В результате происходит смещение электрических зарядов, равномерно распределённых по объёму молекулы до взаимодействия. В результате у неполярной молекулы индуцируется дипольный момент.

Природа ***дисперсионных сил*** Лондона-Ван-дер-Ваальса (1930) полностью была выяснена только после появления квантовой механики. Их возникновение обусловлено тем, что даже нейтральные атомы представляют собой системы колеблющихся зарядов, вследствие чего мгновенное значение дипольного момента незаряженной молекулы больше нуля**.** Флуктуационно возникший диполь создаёт электрическое поле, поляризующее соседние молекулы. Энергия взаимодействия между неполярными молекулами есть средний результат взаимодействия всевозможных мгновенных диполей с дипольными моментами, которые они наводят в соседних молекулах благодаря индукции.

Дисперсионные силы действуют между всеми атомами и молекулами, так как механизм их появления не зависит от величины дипольного момента молекулы. Существенной особенностью дисперсионных взаимодействий является их аддитивность: для двух объемов конденсированных фаз, находящихся на расстоянии *h,* имеет место суммирование притяжения отдельных молекул.

**Дисперсионный эффект** (силы Лондона) проявляется в чистом виде между неполярными молекулами. Соответствующие силы возникают вследствие того**,** что флуктуации электронной плотности в одном атоме индуцируют подобные флуктуации в соседнем атоме. Резонанс таких флуктуаций приводит к уменьшению общей энергии системы, обусловленному притяжением атомов. Такие силы имеют общий характер и могут возникать между любыми атомами, что и обуславливает их универсальность.

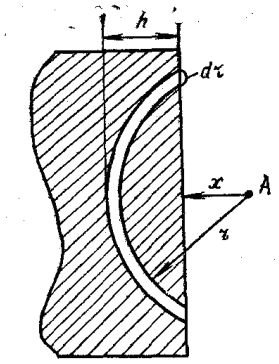
**Ориентационный эффект** (силы Киезома) дисперсионное взаимодействие усиливается при наличии у молекул постоянных диполей, характеризующимся проявлением диполь-дипольного взаимодействия. Чем больше дипольные моменты взаимодействующих молекул, тем больше составляющая ориентационного эффекта.

**Индукционный эффект** (силы Дебая) проявляется при взаимодействии между полярной и неполярной молекулами**,** отражающий усиление притяжения благодаря тому, что полярная молекула индуцирует диполь в неполярной молекуле этот эффект тем значительнее, чем больше поляризуемость молекул.

Полную потенциальную энергию двух взаимодействующих атомов (молекул) удовлетворительно описывает уравнение Леннарда - Джонса:

$$U = -\frac{c}{x^6} + \frac{b}{x^{12}}$$

Где x – расстояние на которое действуют силы притяжения; c – константа учитывающая эффект каждой составляющей сил Ван-дер-Ваальса; b – эмпирическая константа




При адсорбции происходит взаимодействие между атомом (молекулой) адсорбата с поверхностью адсорбента, т. е. с большим числом атомов (молекул), из которых состоит адсорбент. Поэтому зависимость энергии притяжения при адсорбции от расстояния иная, чем описываемая по уравнению Леннарда - Джонса. Это объясняется тем, что дисперсионные силы, вносящие основной вклад во взаимодействие, обладают свойством аддитивности. Поэтому если один атом взаимодействует с системой атомов из 2, 3, 4 и т. д. атомов, то энергия взаимодействия соответственно в 2, **3, 4** и т. д. раза больше, чем энергия двух взаимодействующих атомов. Таким образом, чтобы рассчитать энергию взаимодействия при адсорбции, необходимо провести суммирование энергий взаимодействия адсорбирующегося атома с каждым атомом адсорбента.

$$U = -\frac{\pi c n}{6x^3}$$

Такая зависимость указывает на более медленное уменьшение энергии притяжения при адсорбции и на дальнодействие адсорбционных сил. Уравнение было использовано Лондоном, а затем и другими учеными для экспериментального доказательства дисперсионной природы адсорбционных сил и связи энергии адсорбции со свойствами адсорбированных молекул и адсорбента. Полную потенциальную энергию взаимодействия при адсорбции можно выразить уравнением

$$U(x) = \frac{b}{x^m} - \frac{\pi c n}{6x^3}$$

*m* — расстояние атома А от отдельных атомов адсорбента

Одним из важных практических выводов при рассмотрении природы адсорбционного взаимодействия является вывод о значительно лучшей адсорбции веществ в трещинах и порах, когда проявляется преимущественно дисперсионное взаимодействие, так как вблизи адсорбированной молекулы находится большее число атомов твердого тела. Если же в адсорбционном взаимодействии значителен электростатический вклад, то в щелях и порах положительные и отрицательные заряды компенсируют друг друга и наибольший потенциал оказывается на выступах, где и будет преобладать адсорбция, особенно при образовании водородных связей (адсорбция воды, метилового спирта и др.). Кроме того, чем и большее число атомов имеет молекула адсорбата, тем с большей энергией она будет притягиваться к адсорбенту.

## Закон Генри

Рассмотрим распределение веществ между объемной фазой и поверхностным слоем, и в частности при адсорбции на границе жидкость — газ или жидкость — жидкость, когда активности отдельных участков адсорбционного поля автоматически выравниваются. Поверхность твердых тел, как правило, неоднородна геометрически (пористость) и химически, и чтобы получить простейшие закономерности адсорбции, необходимо предположить, что поверхность адсорбента однородна и распределение адсорбата происходит в мономолекулярном слое. Если пористость представить как отдельную фазу, то можно рассматривать процесс перераспределения вещества как выравнивание химических потенциалов распределяемого вещества в адсорбционном слое и в объемной фазе

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}^0 + RT\ln\bar{a} \qquad \text{и} \qquad \mu = \mu^0 + RT\ln a$$

получим

$$\bar{a}/a = \exp\left(-\frac{\bar{\mu}^0 - \mu^0}{RT}\right) = K_Г$$

где $\bar{\mu}^0$ и $\mu^0$ – химический потенциал распределяемого вещества в адсорбционном слое и в объемной фазе; $\bar{a}$ и a – активности распределяемого вещества в адсорбционном слое и в объемной фазе; К – константа распределения Генри, не зависящая от концентрации.

Для неэлектролитов

$$A = K_Г c\,\bar{\gamma}/\gamma \qquad \text{или} \qquad D = \frac{A}{c} = K_Г\,\bar{\gamma}/\gamma$$

где $\bar{\gamma}$ и $\gamma$ – константы активности распределяемого вещества в адсорбционном слое и в объемной фазе; D – коэффициент распределения

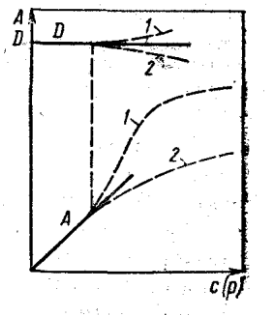



Рисунок 11 – Зависимость величины адсорбции от конценрации (давления)

Так как в бесконечно разбавленном растворе коэффициенты активности равны единице, то на основании уравнения можно сформулировать следующую закономерность: при разбавлении системы коэффициент распределения стремится к постоянному значению, равному константе распределения Генри. В этом и состоит *закон Генри.* Относительно величины адсорбции *А* этот закон запишется так:

$$A = K_Г c, \qquad A = K_Г' p$$

Для идеального газа $К_Г = К_Г' RT$

Уравнения представляют собой изотермы адсорбции вещества при малых концентрациях. При адсорбции на твердых адсорбентах область действия этого закона мала из-за неоднородности поверхности. Но даже на однородной поверхности с увеличением концентрации вещества или давлении пара обнаруживается отклонение от линейной зависимости. Это связано с тем, что, например, при положительной адсорбции концентрация вещества в поверхностном слое растет быстрее, чем увеличение ее в объемной фазе, и поэтому коэффициенты активности адсорбата на поверхности адсорбента раньше начинают отклоняться от единицы. При малых концентрациях распределяемого вещества отклонения обусловлены, главным образом соотношением между взаимодействиями молекул друг с другом и с поверхностью адсорбента. Если когезионное взаимодействие адсорбата больше, то отклонение от закона Генри отрицательное - коэффициенты активности меньше единицы (положительное отклонение от закона Рауля), и коэффициент распределения увеличивается (кривая 1); если же сильнее взаимодействие адсорбат адсорбент, то отклонение от закона Генри положительное (отрицательное отклонение от закона Рауля*)* и коэффициент распределения уменьшается (кривая *2).* При дальнейшем увеличении концентрации вещества или давлении пара уменьшается свободная поверхность адсорбента; что влечет за собой снижение его реакционной способности, выражающееся в росте коэффициентов активности адсорбата на поверхности адсорбента.

## Мономолекулярная адсорбция. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Фундаментальным вкладом в учение об адсорбции явилась теория Ленгмюра. Эта теория позволяет учесть наиболее сильные отклонения от закона Генри, связанные с ограниченностью адсорбционного объема или поверхности адсорбента. Ограниченность этого параметра приводит к адсорбционному насыщению поверхности адсорбента по мере увеличения концентрации распределяемого вещества. Это положение является основным в теории Ленгмюра и уточняется следующими допущениями:

1. Адсорбция происходит на дискретных адсорбционных центрах, которые могут иметь различную природу.

2. При адсорбции соблюдается строго стехиометрическое условие - на одном центре адсорбируется одна молекула.

3. Адсорбционные центры энергетически эквивалентны и независимы, то есть адсорбция на одном центре не влияет на адсорбцию на других центрах.

4. Процесс адсорбции находится в динамическом равновесии с процессом десорбции.

Первое положение означает, что адсорбированные молекулы прочно связаны с адсорбционными центрами; они как бы локализованы на центрах (локализованная адсорбция). Из второго положения следует, что на поверхности может образовываться только один адсорбционный слой, поэтому адсорбцию по Ленгмюру называют мономолекулярной. Третье положение означает, что дифференциальная теплота адсорбции постоянна и что силами взаимодействия адсорбированных молекул можно пренебречь. И, наконец, согласно последнему положению, адсорбированные молекулы вследствие флуктуаций энергии могут отрываться от центров и возвращаться в газовую фазу.

На основании этих положений можно получить уравнение изотермы адсорбции. Скорость адсорбции из газовой фазы *Vадс* (то есть число молекул, адсорбированных за единицу времени) пропорциональна давлению газа и числу свободных центров на поверхности твердого тела. Если общее число центров $A\infty$, а при адсорбции оказывается занятыми $A$ центров, то число центров, остающихся свободными равно $(A\infty - A)$. Поэтому $V_{адс} = k_{адс} \cdot p\,(A\infty - A)$. Адсорбция динамически уравновешена процессом десорбции. Скорость десорбции пропорциональна числу адсорбированных молекул $V_{дес} = k_{дес} \cdot A$ . При равновесии $V_{адс} = V_{дес}$ или $k_{адс} \cdot p\,(A\infty - A) = k_{дес} \cdot A$ . Переобозначив $k_{адс} / k_{дес} = K$ (где $K$ - это константа адсорбционного равновесия) и $A/A\infty$ = . (относительное заполнение поверхности) получим

$$A = A_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}$$

Уравнение называется уравнением ***изотермы адсорбции Ленгмюра.***

Необходимо отметить, что константа адсорбционного равновесия Ленгмюра характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Чем сильнее это взаимодействие, тем больше константа адсорбционного равновесия. Адсорбционное уравнение Ленгмюра часто представляют относительно степени заполнения поверхности — отношения величины адсорбции к емкости монослоя.

$$\theta = \frac{Kc}{1 + Kc}$$

Типичная изотерма адсорбции Ленгмюра показана на рис. 12

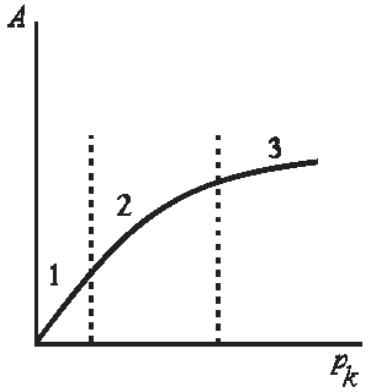



Рисунок 12 – Изотерма адсорбции Ленгмюра

Важны экстраполяционные следствия из соотношений. При малых концентрациях или давлениях, когда $c \to 0$ получаем:

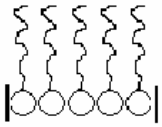
$$A = A_{\infty} Kc \quad \textbf{и} \quad \theta = Kc$$

Выражения соответствуют закону Генри: величина адсорбции линейно растет с увеличением концентрации. Таким образом, уравнение Ленгмюра является более общим соотношением, включающим и уравнение Генри. При больших концентрациях и давлениях, когда $Kc > 1$ и $Kp > 1$, уравнения переходят в соотношения

$A = A_\infty$ **и** $\theta = 1$

Соотношения отвечают насыщению, когда вся поверхность адсорбента покрываётся мономолекулярным слоем адсорбата.

Согласно принципу независимости поверхностного натяжения, который ввел Ленгмюр, величина предельной адсорбции $a_\infty$ одинакова для всех членов гомологического ряда, т. е. не зависит от длины углеводородной цепи, а определяется только площадью поперечного сечения молекул. Это утверждение становится понятным, если рассмотреть строение поверхностного слоя при его предельном заполнении. В этом случае дифильные молекулы могут располагаться в поверхностном слое единственно возможным образом, когда гидрофильные части молекул находятся на поверхности воды и плотно примыкают друг к другу, а гидрофобные радикалы ориентируются к воздушной среде (так называемый «частокол Ленгмюра», о котором уже упоминалось выше).



Следовательно, если предельная адсорбция – это количество моль ПАВ, полностью занимающее единицу поверхности, то величина, обратная предельной адсорбции, будет давать суммарную площадь поперечного сечения одного моль молекул, тогда:

$$S_{молекулы} = \frac{1}{a_\infty \cdot N_A} \qquad \text{или} \qquad S_{уд} = A\infty\, N_A S_0$$

Для нахождения длины молекулы необходимо помимо $S_{молекулы}$ знать ее объем:

$$V_{молекулы} = \frac{M}{\rho \cdot N_A}, \text{ тогда } \delta = \frac{V_{молекулы}}{S_{молекулы}} = \frac{M \cdot a_\infty \cdot N_A}{\rho \cdot N_A} = \frac{M \cdot a_\infty}{\rho},$$

где $M$ – молярная масса ПАВ, $\rho$ – плотность ПАВ, $\delta$ – длина молекулы ПАВ.

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

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

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

Такая линейная зависимость позволяет графически определить оба постоянных параметра адсорбционной изотермы.

При адсорбции газов из их смесей в соответствии с уравнением изотермы Ленгмюра величины адсорбции суммируются, а концентрация свободных центров является общей для равновесной многокомпонентной системы.

$$\vartheta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \sum_i^n K_i p_i}$$

Увеличение парциального давления одного компонента подавляет адсорбцию других, и тем сильнее, чем больше адсорбционная константа равновесия.

Реальные поверхности твердых тел, как правило, не обладают энергетически эквивалентными активными центрами Существенным приближением к реальным условиям является рассмотрение возможных распределений адсорбционных центров поверхности адсорбента по энергиям. Приняв линейное распределение адсорбционных центров по энергиям (теплотам адсорбции), М. И. Темкин, используя уравнение Ленгмюра, получил следующее уравнение для средних степеней заполнения адсорбента:

$$\theta = \frac{1}{\alpha}\ln K_0 p$$

где $\alpha$ - постоянная характеризующая линейное распределение; $K_0$ – константа в уравнении Ленгмюра, отвечающая максимальной теплоте адсорбции.

Уравнение Ленгмюра можно использовать только при отсутствии адсорбции вещества сверх мономолекулярного слоя. Это условие выполняется достаточно строго при хемосорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и температурах выше критической (при отсутствии конденсации на поверхности адсорбента), а часто и при адсорбции из растворов. Указанные ограничения для применения уравнения Ленгмюра связаны не столько с формальным

описанием адсорбции, сколько с невозможностью получить правильные значения параметров ***K*** и ***A∞,*** соответствующих их физическому смыслу. В большинстве случаев мономолекулярный адсорбционный слой не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию и поэтому остается возможность влияния поверхностных сил на второй, третий и последующие адсорбционные слои. Эта возможность реализуется, когда газы и пары адсорбируются при температурах ниже критической, т. е. образуются полимолекулярные слои вещества на поверхности адсорбента, 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, близкой к давлению насыщенного пара, она резко начинает возрастать и адсорбция заканчивается объемной конденсацией пара при $p = p_s$. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра хорошо приложимо, если адсорбция вызывается силами, близкими по своей природе к химическим силам и если адсорбция не осложняется рядом побочных явлений, например диссоциацией молекул адсорбированного газа на поверхности. Представления, развитые Ленгмюром, позволяют объяснить так называемую *ступенчатую адсорбцию*.

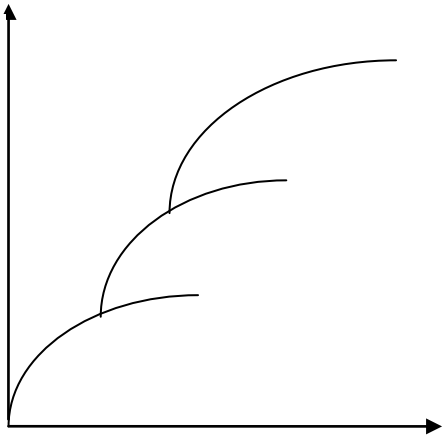


Рисунок 13 – Изотерма ступенчатой адсорбции

В этом случае изотерма адсорбции носит своеобразный ступенчатый характер, как показано. Это явление легко объяснить, если допустить, что на поверхности адсорбента существуют группы активных центров, резко отличающиеся по активности. Первая ступень изотермы, очевидно, отвечает заполнению группы наиболее активных центров, происходящему уже при малых давлениях, вторая - заполнению группы активных центров с меньшей активностью, что требует более высоких давлений и т. д. Однако некоторые случаи физической адсорбции не могут быть объяснены положениями теории мономолекулярной адсорбции и требуют принципиально иного подхода с позиций полимолекулярной адсорбции.

## Уравнение Фрёйндлиха

Существует еще одно уравнение, описывающее изотерму адсорбции, называемое **уравнением Г. Фрёйндлиха** (1906):

$$A = kC^{1/n} \quad \text{или} \quad A = kp^{1/n}$$

где ***k*** и $1/n$ – константы. (Константа, являющаяся показателем степени, обычно записывается в виде $1/n$, а не ***n,*** чтобы подчеркнуть, что равновесная концентрация или равновесное давление возводится в степень, которая всегда бывает меньше единицы).

Уравнение Фрёйндлиха является эмпирическим, т. е. за ним не стоит строгой теории. Оно было выбрано среди других уравнений как уравнение параболы, по виду напоминающей изотерму адсорбции. Потому теоретическая изотерма, построенная с его помощью, совпадает с экспериментальной только в области средних концентраций. В области же малых и, в особенности, очень больших концентраций (давлений) наблюдаются значительные расхождения между экспериментом и теоретически предсказанными величинами адсорбции. Однако в практической деятельности редко приходится иметь дело с такими областями концентраций. Поэтому уравнение Фрёйндлиха в силу его простоты и лёгкости определения констант, используется очень

широко. Особенно часто его используют при исследовании адсорбции на пористых и порошкообразных адсорбентах.

Уравнение Фрейндлиха линеаризуется с помощью логарифмирования:

$$\lg A = \lg k + 1/n \lg C$$

или $\lg A = \lg k + 1/n \lg p$.

С учётом этого для графического определения констант по нескольким экспериментальным данным строится логарифмическая изотерма адсорбции в координатах lg ***A*** - lg ***C*** или, соответственно lg ***A*** - lg ***p*** (рис. 3.5). В этом случае график при экстраполяции отсекает от оси ординат отрезок ОМ, равный lg ***k*** (т. е. $\boldsymbol{k} = 10^{0M}$), а тангенс угла наклона его к оси абсцисс равен 1/***n***.

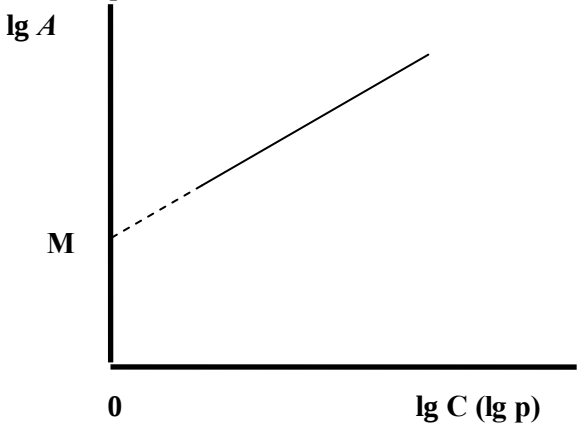



Рисунок 14 – Графическое определение констант уравнения Фрёйндлиха

## Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ

ПАВ подразделяются:

**Неионогенные**, построенные на основе сложных эфиров, включающих этоксигруппы, и ионогенные, — на основе кислот и оснований. Последние диссоциируют в водном растворе с образованием больших органических поверхностно-активных ионов.

**Ионогенные** подразделяются на **катионактивные** – образующие при диссоциации поверхностно-активный катион, и **анионактивные** – образующие поверхностно-активный анион.

Большие значения поверхностной активности предполагают пренебрежимо малые концентрации ПАВ в объеме раствора по сравнению с величиной их адсорбции на границе раствор — воздух. Отмеченная особенность позволяет пренебречь разницей между величиной адсорбции А и величиной гиббсовой адсорбции Г, т. е. Г=А. Из этого соотношения следует, что все уравнения, включающие величину адсорбции А, для растворов ПАВ будут также справедливы, если заменить А на Г. Одним из таких уравнений является выражение закона Генри, который характеризует адсорбцию при малых концентрациях. Применительно к адсорбции ПАВ этот закон запишется так:

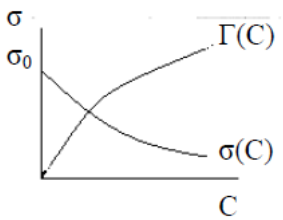
А=Г=КгС

В такой записи закон Генри можно сопоставить с адсорбционным уравнением Гиббса:

$$\sigma = \sigma_0 + A_\infty RTC$$

Таким образом, в области действия закона Генри поверхностное натяжение линейно уменьшается с увеличением концентрации ПАВ. Тангенс угла наклона прямой σ = f(c) определяет поверхностную активность (с обратным знаком)

При увеличении концентрации ПАВ закон Генри перестает соблюдаться и поэтому необходимо обратиться к уравнению изотермы адсорбции с константой обмена К



Принимая во внимание большую поверхностную активность ПАВ (К>>1) получим, что адсорбция ПАВ следует уравнению Ленгмюра.

$$\tilde{A} = A_\infty \frac{Kc}{1+Kc} = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}$$

$$-d\sigma = A_\infty RT \frac{Kdc}{1+Kc}$$

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = A_\infty RT \int_0^c \frac{Kdc}{1+Kc}$$

$$\sigma = \sigma_0 - A_\infty RT \ln\left(1+Kc\right)$$

Полученное уравнение носит название – ***уравнение Шишковского***

Согласно уравнению Шишковского, с ростом $c_{ПАВ}$ $\sigma$ убывает по логарифмическому закону. При умеренных концентрациях это справедливо. Но для больших концентраций получаем неверный результат: при $c \to \infty$ $\sigma$ стремится к отрицательным значениям, чего, конечно, не может быть. В этом – недостаток данного уравнения. Однако если перейти к поверхностной активности, указанный недостаток становится не столь заметным.

Также используется уравнение Фрумкина. Оно связывает поверхностное натяжение со степенью заполненности поверхности.

$$\sigma = \sigma_0 + A_\infty RT \ln\left(1-\frac{A}{A_\infty}\right)$$

На основании большого экспериментального материала в конце XIX в. Дюкло и Траубе сформулировали правило (обычно ***называемое правилом Траубе),*** заключающееся в том, что *поверхностная активность увеличивается в 3,2 раза при удлинении углеводородной цепи на* одно *звено* (группу $CH_2$). Качественно это правило можно объяснить уменьшением удельного веса» полярной группы в молекуле с ростом длины цепи. Причина данной зависимости в том что с увеличением длины углеводородной цепи уменьшается растворимость жирной кислоты и тем самым увеличивается стремление ее молекул перейти из объема в поверхностный слой. Правило соблюдается при комнатных температурах в водных растворах ПАВ. При повышении температуры соотношение 3,2 стремится к единице. Для растворов ПАВ в неполярных растворителях правило Дюкло-Траубе обращается.

## Строение адсорбционного слоя на границе раствор—газ

Пленки на поверхности жидкости могут образовываться двумя способами:

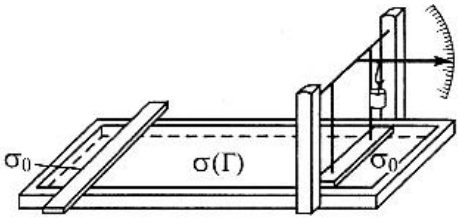
-Адсорбцией веществ из объема раствора на его поверхности (*слои Гиббса*). По такому механизму образуются пленки малорастворимых в данном растворителе веществ, которые являются по отношению к нему поверхностно-активными (водные растворы моющих средств, малорастворимых спиртов, кислот и др.). Возможен также механизм адсорбции веществ из газовой фазы.

-Непосредственным нанесением вещества на поверхность жидкости получают пленки нерастворимых веществ (*слои Ленгмюра*). В случае жидкостей (нефть, масла и др.) пленки формируются за счет самопроизвольного растекания. ***(Сформулируйте условия, при которых реализуется неограниченное растекание жидкости по поверхности другой жидкости с образованием монослоя.)*** Твердые вещества наносят либо в виде порошка, либо в виде раствора в легколетучем растворителе, который впоследствии может быть удален испарением (нафталин, камфара и др.).

Чтобы получить представление о строении адсорбционного слоя на поверхности раздела, рассмотрим результаты исследования строения пленок, образуемых при нанесении на поверхность воды различных жидкостей, мало растворимых в воде. Небольшое количество такой жидкости, нанесенное на неограниченно большую поверхность воды, либо, образует линзообразную каплю, когда притяжение молекул жидкости больше друг к другу, чем к молекулам воды, либо растекается по воде, образуя тончайший мономолекулярный слой, когда притяжение молекул жидкости к воде больше, чем друг к другу. Образование капель наблюдается в том случаё, когда наносимая на поверхность воды жидкость неполярная. Растекание и образование мономолекулярного слоя происходит тогда, когда молекулы жидкости дифильны.

Растекающимися на поверхности воды, но практически не растворяющимися в ней являются высшие жирные кислоты, спирты, амины.

Молекулы вещества, образующие поверхностную пленку на поверхности жидкости, взаимодействуют не только с ее молекулами, но и друг с другом. Интенсивность обоих взаимодействий существенно зависит (помимо температуры) как от природы вещества и жидкости, так и от толщины пленки. Поверхностные пленки по аналогии с резиновыми пленками характеризуются давлением, которое называют *поверхностным* или *двухмерным*. Опишите устройство и принцип действия прибора, сконструированного Ленгмюром для измерения двухмерного давления поверхностных пленок.




Прибор Ленгмюра представляет собой плоскую кювету с гидрофобизированными парафином стенками. На поверхности кюветы помещают легкий плавающий барьер, соединенный с динамометром. В современных вариантах прибора используют высокочувствительные автоматические силоизмерители. В кювету наливают до краев воду и в промежуток между подвижным (измерительным) и неподвижным (вспомогательным) барьерами наносят измеряемое вещество (ПАВ), образующее поверхностную пленку. Двухмерное давление $\pi$, создаваемое пленкой, действует на измерительный барьер. Оно пропорционально показаниям динамометра:

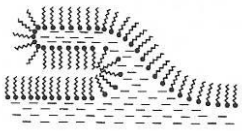
$$\pi = \frac{f}{l},$$

где $f$ – сила, фиксируемая динамометром; $l$ – ширина барьера.

По зависимости поверхностного давления пленки от значения адсорбции $\Gamma$ (или площади поверхности, приходящейся на 1 молекулу (или 1 моль) вещества пленки $s_м$ ($S_м$), можно судить об агрегатном состоянии пленки. Эта зависимость аналогична изотерме для реальных газов и паров. Так, при больших значениях $s_м$ (пленка сильно растянута) молекулы пленки расположены на большом расстоянии друг от друга и ведут себя подобно двухмерному газу, поэтому зависимость $\pi$–$s_м$ представляет собой линейный участок, параллельный оси абсцисс. В результате выполнения многочисленных исследований Ленгмюра и его последователей (Н. Адама, Е. Райдила и др.) было показано, что для широкого круга веществ независимо от природы молекул ПАВ при $\Gamma \to 0$ справедливо выражение $\pi \cdot s_м \to k_Б \cdot T$.

По мере увеличения $s_м$ (за счет приближения вспомогательного барьера к измерительному и/или увеличения концентрации ПАВ) молекулы ПАВ приближаются друг к другу. При достижении некоторого предела молекулы образуют сплошную жидкую пленку в виде монослоя, что соответствует резкому увеличению $\pi$ вследствие малой сжимаемости жидкости. Если притяжение молекул выражено слабо, то зависимость двухмерного давления от площади поверхности, приходящуюся на одну молекулу, может быть описана предложенным Фольмером выражением, аналогичным уравнению идеального газа с введенной поправкой на собственный объем молекулы:

$$\pi(s_м - s_o) = k_Б T\,.$$



Однако рост двухмерного давления при сжатии адсорбционного слоя ограничен некоторой величиной $\pi_{max}$, которая называется *давлением коллапса*, так как при этом мономолекулярный слой, как правило, теряет свою устойчивость, на его поверхности образуются складки и возникают полимолекулярные участки.

По изотермам поверхностного давления можно не только установить тип поверхностной пленки, но и определить размеры и форму молекул ПАВ, образующих пленку.

Значение $s_o$, соответствующее $\pi_{max}$, можно принять за площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ при предельном заполнении монослоя, т. е. она равна *площади поперечного сечения одной молекулы ПАВ*:

$$s_o = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N_A}.$$

Мономолекулярные пленки (пленки Ленгмюра-Блоджетт) на поверхности воды могут находиться в трех состояниях: газообразном, жидком и твердом. Жидкие и твердые

поверхностные пленки называются также конденсированными пленками. Агрегатное состояние мономолекулярной пленки определяется молекулярными силами, действующими - между молекулами пленки.

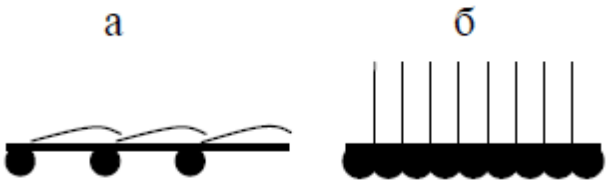



Рисунок 15 – Ориентация молекул поверхностно-активных веществ в адсорбционном слое: а – ненасыщенный монослой, б – насыщенный монослой

***1. Газообразные пленки (G-пленки)***

В таких пленках молекулы располагаются на большом расстоянии друг от друга и, соответственно, слабо взаимодействуют. Они движутся практически независимо, напоминая по свойствам молекулы газа. На изотерме двухмерного давления газообразное состояние отвечает линейному участку, параллельному оси абсцисс. Образование пленок этого типа характерно для веществ, у которых углеводородная часть содержит 12-22 атомов углерода. Они существуют при низких значениях двухмерного давления или достаточно высоких температурах. Такие пленки аналогичны поверхностным пленкам, которые образуют растворимые ПАВ при очень низкой их концентрации.

***2. Жидкорастянутые пленки (LE-пленки или $L_2$-пленки)***

Они занимают промежуточное положение между газообразными и истинно жидкими пленками. Для них $s_м >> s_о$. У таких пленок существуют области конденсированного состояния, хотя толщина их меньше длины углеводородной части ПАВ. Такое состояние поверхности не имеет аналога в объемных фазах. Это возможно при таком расположении молекул, когда между углеводородными частями реализуется притяжение, а между полярными группами – умеренное отталкивание.

Такие пленки образуют жирные кислоты с небольшой длиной углеводородной цепи и вещества с разветвленными цепями.

***3. Жидкие пленки (LC-пленки или $L_1$-пленки)***

Они характеризуются малой сжимаемостью, наличием конденсированного состояния – участков «частокола» Ленгмюра и образуются из *LE*-пленок при высоких значениях двухмерного давления. Их толщина равна длине углеводородной цепи молекулы ПАВ. На изотерме двухмерного давления таких пленок наблюдается резкий подъем.

Между жидким и жидкорастянутным состояниями может существовать переходная область сравнительно высокой сжимаемости, которая отвечает так называемым промежуточным пленкам, природа которых не вполне ясна.

***4. Твердые пленки (S-пленки)***

Их сжимаемость еще ниже, чем у *LC*-пленок и почти вся поверхность заполнена молекулами ПАВ в виде частокола Ленгмюра. Наиболее важные различия твердых пленок от жидких обнаруживается при сопоставлении их реологических свойств. В жидких пленках наблюдается их течение уже при малых напряжениях сдвига, а скорость сдвига линейно связана с напряжением. В противоположность, для твердых пленок характерна упругая деформация, они не текут, а при некотором значении напряжения разрушаются.

## Адсорбция на границе твердое тело — раствор

Молекулярная и ионная адсорбция на твёрдых адсорбентах из растворов имеют много общего с адсорбцией из газов, но естественно, отличается от неё рядом особенностей. В первую очередь это меньшая скорость достижения адсорбционного равновесия даже на сравнительно гладких поверхностях. Кроме того, при адсорбции из растворов адсорбату приходится вытеснять с поверхности адсорбента молекулы растворителя, связанные с ним адгезионными силами, на что требуется дополнительная энергия. Поэтому адсорбция веществ из растворов будет происходить лишь в том случае, когда теплота адсорбции превышает теплоту адгезии растворителя. Но в общем случае адсорбция на поверхности раздела «твёрдое тело – жидкость» описывается

изотермами того же вида, что и газовая адсорбция, и к ней применимы те же уравнения Лэнгмюра и Фрейндлиха, но с соответственно иными константами.

Адсорбция на границе твердое тело — раствор в общем сходна с адсорбцией на поверхности твердое тело — газ, но в первом случае явление сильно усложняется наличием третьего компонента — среды (растворителя), молекулы которого могут также адсорбироваться на поверхности адсорбента и, следовательно, являться конкурентами молекул адсорбтива. Таким образом, адсорбция этого вида является всегда адсорбцией из смеси. Кроме того, адсорбция на границе раздела твердое тело — раствор всегда усложняется взаимодействием молекул адсорбтива с молекулами среды.

Для характеристики равновесной адсорбции из раствора используют какую-либо изотерму адсорбции.

Для достаточно разбавленных растворов адсорбция хорошо описывается уравнением Ленгмюра или Бедекера-Фрейндлиха, которое для адсорбции из растворов имеет вид:

$$\Gamma = kc^{1/n}.$$

Для экспериментального исследования адсорбции из растворов используют другие уравнения, например:

$$\Gamma_{\text{экс}} = \frac{(\mathrm{C}_0 - \mathrm{C})V}{m}$$

где $\Gamma_{экс}$ – количество вещества, адсорбированного 1 г адсорбента, моль/г; $c_o$ и $c$ – начальная и равновесная концентрации адсорбата, моль/дм$^3$; $V$ – объем раствора, из которого происходит адсорбция, дм$^3$; $m$ – масса адсорбента.

Существенную роль при адсорбции из жидких растворов играет природа растворителя и адсорбента. Общее правило: чем лучше данный растворитель смачивает адсорбент, тем меньше адсорбция растворенного вещества и наоборот. Адсорбция растворенного вещества на твердой поверхности будет тем больше, чем больше разность полярностей между растворителем и адсорбентом, и наоборот. Таким образом, адсорбция идет в сторону уравнивания полярностей и тем сильнее, чем больше разность полярностей (*правило уравнивания полярностей Ребиндера*).

Адсорбция электролитов из водных растворов на твердых адсорбентах является еще более сложным процессом, чем молекулярная адсорбция. На адсорбции ионов существенно сказывается природа адсорбента. Так, ионы, способные поляризоваться, адсорбируются обычно на поверхностях, состоящих из полярных молекул или ионов. Процесс адсорбции ионов усложняется еще и тем, что он, как правило, необратим.

Радиус ионов сильно влияет на их способность адсорбироваться. Так, из ионов одинаковой валентности лучше адсорбируются ионы, имеющие больший радиус, т.к., во-первых, такие ионы сильнее поляризуются, а во-вторых, меньше гидратируются. Среди ионов, имеющих различные заряды, как правило, лучше адсорбируются ионы с бóльшим зарядом. Ряды ионов, составленные в порядке уменьшения их способности связывать воду, называются *лиотропными рядами* (*рядами Гедройца* или *рядами Гофмейстера*).

Одновалентные катионы можно поставить в следующий ряд по возрастающей способности адсорбироваться:

$$\mathrm{Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+}$$

Для двухвалентных катионов это будет следующий ряд:

$$\mathrm{Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}}$$

Одновалентные анионы по их возрастающей способности адсорбироваться располагаются в такой последовательности:

$$\mathrm{Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < NCS^-}$$

Адсорбционная способность ионов весьма сильно зависит также от их валентности. Чем больше валентность иона, тем сильнее он притягивается противоположно заряженными микроучастками поверхности. Катионы различной валентности по их возрастающей адсорбционной способности можно расположить в следующий ряд:

$$\mathrm{K^+ \ll Ca^{2+} \ll Al^{3+} \ll Th^{4+}}$$

Чаще всего из растворов на твёрдых поверхностях адсорбируются поверхностно-активные вещества. Своим присутствием в адсорбционном слое они уменьшают межфазное поверхностное

натяжение. Адсорбция ПАВ из растворов подчиняется **правилу уравнивания полярностей** П. А. Ребиндера (1927 г.):

***вещество будет адсорбироваться на поверхности раздела фаз, если в результате его адсорбции уравнивается полярность этих фаз,***

то есть полярность этого вещества должна занимать промежуточное положение между полярностями веществ, образующими фазы.

Хорошей иллюстрацией правила является адсорбция органических соединений из водных растворов на активированном угле. Так, например, анилин и фенол, обладая промежуточной между водой и углем полярностью, хорошо адсорбируются, а нитроанилин - соединение с высокой полярностью - практически не адсорбируется. Следствием правила Ребиндера является то, что поверхностно-активные вещества из водных растворов следует извлекать с помощью неполярных адсорбентов (например, активированным углем), а из растворов в бензоле, эфире, ацетоне и других неполярных органических жидкостях – с помощью полярных адсорбентов (например, силикагель или цеолиты).

При адсорбции ПАВ их молекулы ориентируются в адсорбционном слое в соответствии с дифильной природой (рис. 3.8):

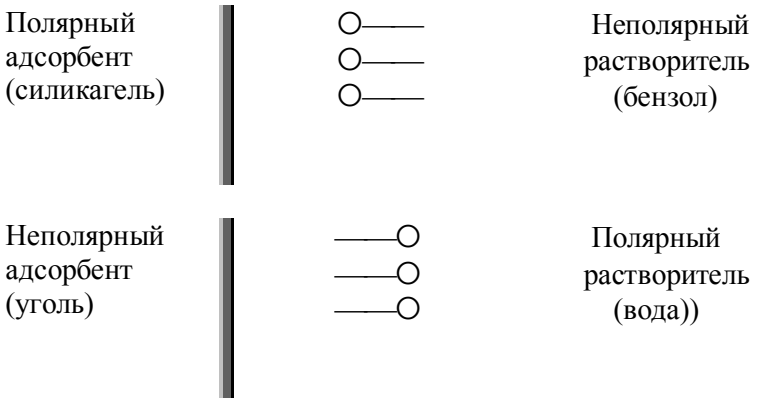



Рисунок 16 – Ориентация дифильных молекул ПАВ в адсорбционном слое

Как и в случае адсорбции из газов, адсорбция из растворов уменьшается с ростом температуры.

## Влияние природы среды

Поскольку, как уже было указано, при адсорбции из раствора молекулы адсорбтива и среды являются конкурентами, очевидно, чем хуже адсорбируется среда на адсорбенте, тем лучше будет происходить адсорбция растворенного вещества. Исходя из того, что поверхностно-активные вещества обладают малым поверхностным натяжением, 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. Именно поэтому адсорбция на твердом теле обычно хорошо идет из водных растворов и гораздо хуже из растворов в углеводородах, спирта и других органических жидкостях со сравнительно малым поверхностным натяжением. Другим критерием пригодности растворителя в качестве среды для адсорбции является теплота смачивания этим растворителем адсорбента. При введении адсорбента в жидкость выделяется теплота смачивания. Чем больше тепла выделяется при смачивании, тем интенсивнее энергетическое взаимодействие растворителя с адсорбентом и тем, следовательно, худшей средой для адсорбции является данная жидкость. Вещества, состоящие из полярных молекул, дают большой тепловой эффект при смачивании полярными жидкостями (например, водой); вещества, состоящие из неполярных молекул, выделяют больше тепла при смачивании неполярными жидкостями (например, углеводородами).

## Влияние свойств адсорбента и адсорбтива

На адсорбцию из растворов сильно влияют полярность и пористость адсорбента. Неполярные адсорбенты, как правило, лучше адсорбируют неполярные адсорбтивы, а полярные

адсорбенты — полярные адсобтивы. Влияние пористости адсорбента зависит от соотношения размеров пор адсорбента и молекул адсорбтива. При увеличении пористости адсорбента адсорбция малых молекул адсорбтива из растворов обычно возрастает, так как мелкопористые адсорбенты, обладают большим избирательным действием и влияние химической природы поверхности у. них повышено, Однако эта зависимость соблюдается лишь в том случае, когда молекулы адсорбтива достаточно малы и могут легко проникать в поры. Крупные молекулы адсорбтива не могут попасть в узкие поры адсорбента, и адсорбция уменьшается или, во всяком случае, чрезвычайно сильно замедляется. Результатом этого может явиться также обращение правила Дюкло — Траубе. Рассматривая влияние химической природы адсорбтива на его способность адсорбироваться на твердом теле, трудно сделать какие-нибудь обобщения, так как адсорбируемость одного и того же адсорбтива сильно зависит от полярности адсорбента и среды. Всё же, определяя влияние на адсорбцию свойств самого адсорбтива, можно исходить из правила уравнивания полярности, сформулированного П. А. Ребиндером; Согласно этому правилу вещество может адсорбироваться на поверхности раздела фаз *A* и *B* в том случае, если наличие, вещества ***C*** в поверхностном слое приводит к уравниванию разности полярностей этих фаз. Из правила уравнивания полярностей также вытекает, что чем больше разность полярностей между растворяемым веществом и раствором, т. е. чем меньше растворимость вещества, тем лучше оно будет адсорбироваться.

Также с увеличением молекулярного веса способность вещества адсорбироваться возрастает. Замечено также, что ароматические соединения вообще адсорбируются лучше, чем алифатические, а непредельные соединения лучше, чем насыщенные. Так же как и при адсорбции на границе раствор — воздух, при адсорбции жирных кислот и спиртов на твердых веществах качественно соблюдается правило Траубе.

## Влияние времени, температуры и концентрации раствора

Адсорбция вещества из раствора идет медленнее адсорбции газа, так уменьшение концентрации в граничном слое может восполняться только путем диффузии, происходящей в жидкости в довольно медленно. для ускорения установления адсорбционного равновесия при этом часто применяют перемешивание системы.

При повышении температуры адсорбция из раствора уменьшается, однако обычно в меньшей степени, чем адсорбция газов.

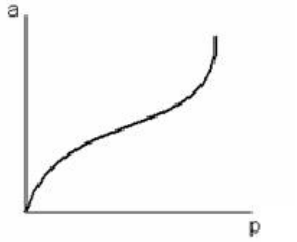
Однако, когда растворимость малорастворимого адсорбтива в растворителе с увеличением температуры повышается, адсорбция также может возрастать вследствие достижения значительно более высоких концентраций равновесного раствора

При сильной адсорбции адсорбтива и слабой адсорбции растворителя кривая 1 вначале круто поднимается вверх, проходит через максимум и затем падает до нуля почти прямолинейно Снижение величины адсорбции Г объясняется тём, что при больших значениях N концентрации адсорбтива в поверхностном слое и в объеме раствора становятся очень большими и притом одинаковыми. Изотерма 2 характеризует отрицательную адсорбцию, абсолютное значение которой возрастает сначала линейно, потом достигает максимума и, наконец, при очень высокой концентрации адсорбтива в поверхностном слое и в объеме падает до нуля. Изотерма 3 характеризует сначала положительную гиббсовскую адсорбцию, которая затем меняет знак, переходя через нуль, и становится отрицательной. Отрицательная адсорбция с увеличением N также достигает нуля. В точке пересечения изотермы с осью абсцисс концентрации поверхностного и объемного створов одинаковы, так что данный адсорбент не может раздеть смеси. Это явление называют адсорбционной азеотропией.

Следует заметить, что адсорбция из раствора определяется не полным значением потенциальной энергии системы молекула адсорбтива адсорбент, как это имеет место при адсорбции газа при малом давлении, а разностью потенциальных энергий молекулы адсорбтива по отношению к адсорбенту и по отношению растворителю. Поэтому теплота адсорбции адсорбтива из раствора обычно в несколько раз меньше его адсорбции на том же сорбенте из газовой фазы.

## Полимолекулярная (потенциальная) теория адсорбции Поляни

Опыт показал что наряду с изотерами адсорбции, довольно часто на практике встречаются изотермы , не имеющие второго участка, почти параллельного оси давлений и отвечающего насыщению поверхности адсорбента молекулами адсорбтива. В точке *A* изотерма Ленгмюра круто поднимается к верху. Очевидно, связывание адсорбтива адсорбентом не прекращается после образования мономолекулярного слоя, а продолжается дальше. Форму подобных изотерм нельзя объяснить как следствие капиллярной конденсации, так как такая изотерма наблюдается и у непористых адсорбентов, когда капиллярная конденсация невозможна.




Для объяснения этого явления Поляни в 1915 г. предложил теорию полимолекулярной адсорбции, называемую потенциальной. Рассмотрим кратко исходные положения этой теории, особенно пригодной в случае адсорбции паров на твердом теле

1 Адсорбция обусловливается чисто физическими силами.

2 На поверхности адсорбента нет активных центров, а адсорбционные силы действуют вблизи от поверхности адсорбента и образуют около этой поверхности со стороны газовой фазы непрерывное силовое поле.

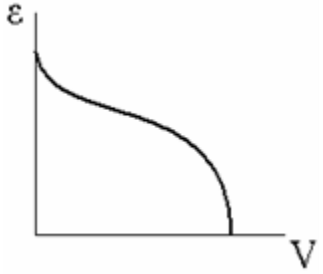
3. Адсорбционные силы действуют на расстояниях, бóльших, чем размеры отдельных молекул, и поэтому у поверхности адсорбента образуется адсорбционный объем, который при адсорбции заполняется молекулами адсорбата.

4. Действие адсорбционных сил по мере удаления от поверхности уменьшается и на некотором расстоянии практически становится равным нулю

5 Притяжение данной молекулы поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном пространстве других молекул, вследствии чего возможна полимолекулярная адсорбция

6. Адсорбционные силы не зависят от температуры, и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не изменяется. Это не противоречит тому, что с повышением температуры адсорбция уменьшается; в этом случае снижение адсорбции обусловливается не уменьшением адсорбционных сил, а увеличением в результате нагревания интенсивности теплового движения адсорбированных молекул, что приводит к увеличению десорбции.

В соответствии с теорией Поляни для каждой пары адсорбент-адсорбат *характеристическая кривая*, т.е. зависимость адсорбционного потенциала $\varepsilon$ от объема *V*, заключенного между поверхностью, соответствующей данному потенциалу, и поверхностью адсорбента, устанавливается по экспериментально определяемой изотерме адсорбции. Эта зависимость имеет вид:




$$\varepsilon_i = \int_{p_s}^{p} V_м dp = \int_{p_s}^{p} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_s}{p}$$

где $V_м$ – молярный объем газа; $p_s$ – равновесное давление в газовой фазе вне адсорбционного слоя; $p$ – давление насыщенного пара в области поверхностного слоя.

Под адсорбционным потенциалом следует понимать работу, совершаемую против адсорбционных сил при перемещении 1 моля адсорбтива (пара) из данный точки поля в газовую фазу. Очевидно, максимальный адсорбционный потенциал должен существовать на границе адсорбент — адсорбционный объем. На границе адсорбционный объем — газовая фаза, т.е. там, где кончается действие адсорбционных сил, потенциал должен быть равным нулю. Потенциал, отвечающий точке *i,* находящейся на поверхности раздела жидкость — газ в адсорбционном объеме, можно представить как работу сжатия 1 моль газа при температуре *T*.

Характеристические кривые инвариантны по температуре: $\frac{d\varepsilon}{dT} = 0$. Указанное свойство характеристической кривой имеет огромное практическое значение, так как позволяет по одной экспериментальной изотерме адсорбции построить через кривую *ε–V*, семейство изотерм для любых заданных значений по схеме:

$a_1 \rightarrow V \rightarrow a_2$,

$p_1 \rightarrow \varepsilon \rightarrow p_2$.

($V_i = a_i V_м = \sqrt{a_i \frac{M}{\rho}}$ , где $\rho$ – плотность вещества в жидком состоянии)

Для другого адсорбата изотерму можно вычислить по уже найденной характеристической кривой.

Адсорбционный потенциал для данного адсорбента $\varepsilon_1$ изменяется одинаково для всех адсорбируемых веществ. Поэтому при равных заполнениях адсорбционного слоя отношение адсорбционных потенциалов двух адсорбатов является постоянной величиной:

$$\frac{\varepsilon_1^{'}}{\varepsilon_1^{''}} = \frac{\varepsilon_2^{'}}{\varepsilon_2^{''}} = .... = \frac{\varepsilon_i^{'}}{\varepsilon_i^{''}} = ... = \beta$$

Кривые с постоянным отношением ординат называются *аффинными* (от лат. *affinus* – родственный, соответственный). Поэтому $\beta$ называют *коэффициентом аффинности*.

В целом, теория Поляни, несмотря на свою ограниченность (отсутствие аналитического выражения для изотермы), отнюдь не потеряла практического значения и до настоящего времени остается теорией, пригодной для описания адсорбции на адсорбентах с резкой энергетической неоднородностью, например, на активированных углях.

## Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

Первые попытки получения уравнения изотермы полимолекулярной адсорбции были сделаны еще Ленгмюром. Современная же форма уравнения полимолекулярной адсорбции — основного уравнения обобщенной теории Ленгмюра — была предложена лишь примерно двадцать лет спустя Брунауэром, Эмметом и Теллером. В соответствии с начальными буквами фамилий авторов теория получила название теории БЭТ.

Основные положения теории БЭТ:

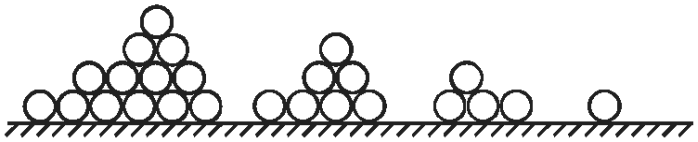
1. На поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношёнии активных центров, способных удерживать молекулы адсорбтива.

2. Для упрощения взаимодействием соседних адсорбированных молекул в первом и последующих слоях пренебрегают.

3. Каждая молекула первого слоя представляет собой возможный центр для адсорбции и образования второго адсорбционного слоя; каждая молекула второго слоя является возможным центром адсорбции в третьем и т. д.

4. Предполагается, что все молекулы во втором и более далеких слоях имеют такую же сумму статистических состояний, как в жидком состоянии (в общем отличающуюся от суммы состояний слоя).

Таким образом, адсорбированная фаза может быть представлена как совокупность адсорбционных комплексов — молекулярных цепочек, начинающихся молекулами первого слоя, непосредственно связанных с поверхностью адсорбента. При этом цепочки не взаимодействуют друг с другом. Схема строения адсорбционного слоя по теории БЭТ показана на рис



Теория Поляни не позволяет вывести уравнение изотермы адсорбции. Теория БЭТ, как и теория Ленгмюра, дает аналитическое уравнение для изотермы, которая в этом случае имеет S-образную форму.

Брунауэр, Эммет и Теллер при выводе уравнения рассматривают адсорбцию молекул пара как серию квазихимических реакций образования единичных и кратных адсорбционных комплексов:

пар + свободная поверхность ↔ единичные комплексы

пар + единичные комплексы ↔ двойные комплексы

пар + двойные комплексы ↔ тройные комплексы и т. д.

При этом теплота адсорбции первого слоя молекул, т.е. теплота образования единичных комплексов, гораздо больше, чем для всех последующих слоев. Теплоты адсорбции всех последующих слоев приблизительно одинаковы и равны теплоте объемной конденсации. На основе этих представлений Брунауэр, Эммет и Тёллер вывели следующие уравнения изотермы адсорбции паров:

$$A = \frac{A_\infty C \, p/p_s}{\left(1 - p/p_s\right)\left[1 + (C-1)\, p/p_s\right]}$$

где $p_s$ – давление насыщенного пара при данной температуре; $p/p_s$ - относительное давление пара.

Постоянная С равна отношению констант равновесия адсорбции (с мономолекулярным слоем) и конденсации пара. При значениях Р, далеких от Ps и С>>1; адсорбция приводит к образованию мономолекулярного слоя и уравнения переходят в уравнения адсорбции Ленгмюра По мере приближения Р к Ps число свободных активных центров сокращается и кратность комплексов растет. При P=Ps происходит объемная конденсация пара.

Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ легко привести к линейной форме:

$$\frac{p/p_s}{A\ \left(1 - p/p_s\right)} = \frac{1}{A_M\ C} + \frac{c - 1}{A_M\ c} \cdot \frac{p}{p_s} .$$

Теория БЭТ, так же как и теория Ленгмюра, указывает путь для определения удельной поверхности адсорбента. Найдя $A_{макс}$ для паров простых веществ при низких температурах и зная площадь, занимаемую молекулой адсорбтива, легко вычислить удельную поверхность адсорбента.

В качестве адсорбатов используют инертные газы (азот, аргон, криптон и др.), которые характеризуются слабым межмолекулярным взаимодействием на поверхности адсорбента, что находится в соответствии с исходными допущениями теории, а это обеспечивает достоверность получаемых результатов. Для увеличения адсорбции таких газов ее ведут при низких температурах, откуда и частое название метода БЭТ — метод низкотемпературной адсорбции.

Уравнение изотермы БЭТ применяется с хорошим приближением в области относительных давлений 0,05 <*P/Ps* < 0,3. При *P/Ps* < 0,05 вносит искажения в получаемые результаты неоднородность поверхности, а при *P/Ps* > 0,3 начинает сказываться взаимодействие между адсорбированными молекулами. Названные ограничения показывают, что основные недостатки рассмотренных моделей адсорбции на однородных поверхностях включены в тех допущениях, которые заложены в основу предложенных моделей и теорий. В теории БЭТ, кроме того, есть противоречие между пренебрежением боковыми взаимодействиями между молекулами на поверхности и предположением о том, что константы адсорбций в верхних слоях равны константе конденсации пара.

## Типы изотерм адсорбции

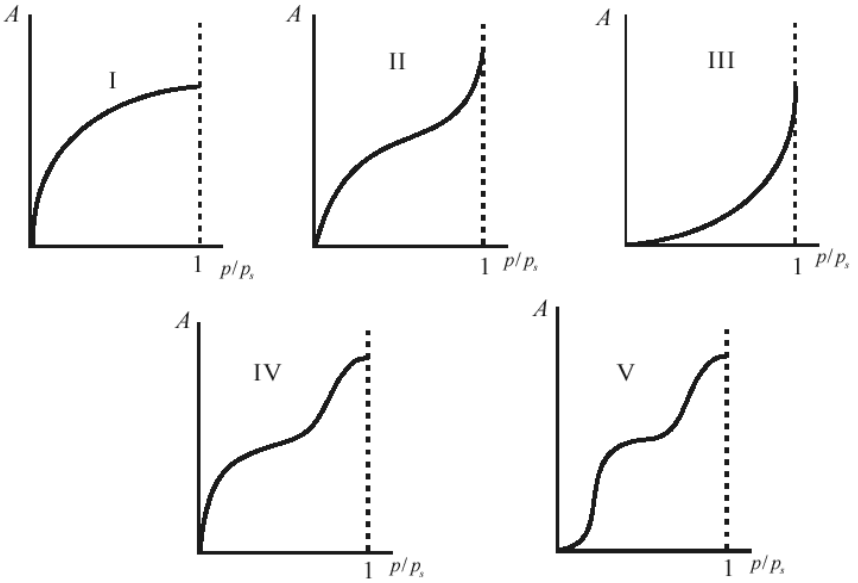



Рисунок 17 – Основные типы изотерм адсорбции

Изотермы типа I отражают мономолекулярную адсорбцию. Изотермы типа II и III обычно связывают с образованием при адсорбции многих слоев, т.е. с полимолекулярной адсорбцией. Причем, в случае (II) взаимодействие адсорбент - адсорбат сильнее взаимодействия адсорбат - адсорбат, а в случае (III) - наоборот. Изотермы типа IV и V отличаются тем, что для них характерна конечная адсорбция при приближении давления пара к давлению насыщения *ps*. Изотермы типа II и III характерны для адсорбции на непористом адсорбенте, а типа IV и V - на пористом твердом теле. Все пять типов изотерм адсорбции описываются теорией полимолекулярной адсорбции “БЭТ”.

## Капиллярные явления

Предположим, что мы опустили капилляр в некую жидкость. В зависимости от природы жидкости и материала капилляра возможны два варианта: жидкость смачивает капилляр, и жидкость не смачивает капилляр. В первом случае мы будем наблюдать самопроизвольное поднятие уровня жидкости по капилляру на некоторую величину. Это обусловлено тем, что поверхностно натяжение на границе *ТГ* больше, чем геометрическая сумма сил, обусловленная действием поверхностного натяжения на границах *ТЖ* и *ЖГ*: $\sigma_{ТГ} > \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cdot \cos\theta$. В результате система, проявляя тенденцию к снижению общей ее энергии, стремится к уменьшению $\sigma_{ТГ}$ путем покрытия как можно большей площади твердого тела жидкостью (при этом площадь границы *ТГ* уменьшается и соответственно уменьшается энергия Гиббса, равная $\sigma S$). Иными словами, сила взаимодействия жидкости с материалом капилляра преобладает над суммарной силой взаимодействия жидкости с газом и газа с материалом капилляра.

В противоположном случае, когда имеет место обратное неравенство $\sigma_{ТГ} < \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cdot \cos\theta$, уровень жидкости в капилляре становится ниже уровня жидкости в сосуде.

В результате описанных процессов мы будем наблюдать либо вогнутый, либо выпуклый (не плоский!) мениск жидкости в капилляре, т. е. форма межфазной поверхности на границе *ЖГ* будет искривлена (в данном случае она будет сферической).

Искривление межфазной поверхности наблюдается практически для любых систем на микроуровне. Идеально плоская поверхность наблюдается в редких случаях и является скорее исключением. Однако сильно выраженное искривление характерно именно для высокодисперсных систем, т. е. для мелких частиц – частиц дисперсной фазы золей, суспензий, эмульсий, нитей, капелек жидкости в газе и т. п.

Представим себе какую-нибудь систему, в которой имеется искривленная поверхность. Для наглядности возьмем мыльный пузырь, выдуваемый через трубочку. Если, выдув пузырь, оставить трубочку открытой, пузырь тут же сдуется. Это свидетельствует о том, что давление с

внешней стороны пузыря превышает давление внутри пузыря. Иными словами, в состоянии равновесия давления в фазах, разделенных искривленной поверхностью, различаются. Эта разность давлений называют ***капиллярным давлением***.

В большинстве случаев мы имеем дело с фазами, находящимися в равновесии с атмосферой. В этом случае давление воздуха можно рассматривать как постоянное, а капиллярное давление – как избыточное давление в конденсированной фазе, которое создается за счет искривления поверхности раздела фаз.

Количественная характеристика разности давлений по обе стороны искривленной поверхности выражается ***законом Лапласа*** – основным законом в теории капиллярности:

$\Delta p = \sigma \frac{dS}{dV}$, где $\frac{dS}{dV}$ – *кривизна поверхности*.

Если центр кривизны лежит внутри жидкости, то кривизна *положительна*, если вне жидкости – *отрицательна*.

Из уравнения видно, что в фазе, имеющей положительную кривизну межфазной поверхности, давление больше, чем внутри фазы с отрицательной кривизной. Капиллярное давление всегда направлено к центру кривизны! Например, в столбике ртути, не смачивающей стеклянный капилляр (положительная кривизна $\frac{dS}{dV} > 0$, т. к. центр кривизны внутри фазы), давление ртути больше, чем в насыщенном паре над жидкой ртутью в капилляре. Если в капилляре находится смачивающая его вода, то радиус кривизны жидкой фазы будет отрицательным $\frac{dS}{dV} < 0$, а давление в этой фазе меньше, чем в насыщенном паре.

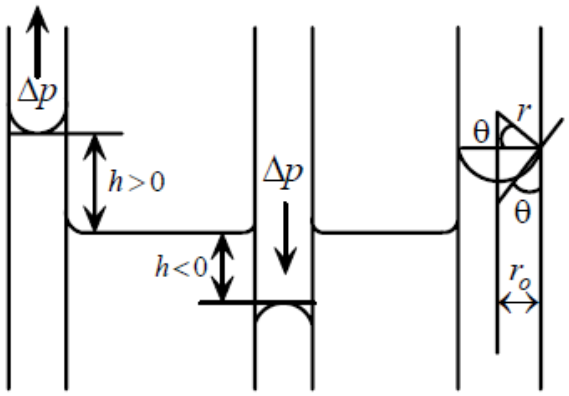



Рисунок 18 – Капиллярные явления

Как уже отмечалось выше, жидкость в капилляре может быть выше или ниже уровня жидкости в сосуде, куда опущен капилляр. Это зависит от того, смачивается капилляр жидкостью или нет. В первом случае жидкость будет подниматься, т. к. радиус кривизны жидкости отрицательный и дополнительное давление направлено в сторону газообразной фазы (в центр кривизны). Во втором случае жидкость будет опускаться (радиус кривизны жидкости положительный, дополнительное давление направлено внутрь жидкости). Два описанных варианта капиллярного движения жидкости схематически представлены на рисунках *а* и *б*.

Очевидно, что движение жидкости будет происходить до тех пор, пока давление Лапласа не уравновесится гидростатическим давлением столба жидкости высотой $h$. Для состояния равновесия можно записать равенство:

$$\Delta p = \pm 2\frac{\sigma}{r} = (\rho - \rho_o)gh,$$

где $\rho$ – плотность жидкости; $\rho_o$ – плотность газовой фазы; $g$ – ускорение свободного падения; $r$ – радиус мениска.

Из рисунка в выразим радиус капилляра $r_o$ через радиус мениска $r$ и угол смачивания $\theta$: $r_o = r \cdot \cos\theta$. Тогда высоту капиллярного поднятия (опускания) можно выразить ***формулой Жюрена***:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r_o(\rho - \rho_o)g}.$$

По формуле Жюрена можно рассчитать высоту капиллярного поднятия или опускания жидкости в зависимости от степени смачиваемости жидкостью материала капилляра, его радиуса и плотностей жидкой и газообразной фаз. Из анализа формулы следует, что если жидкость не смачивает капилляр (краевой угол $\theta$>90°, а $cos\ \theta$<0), то величина $h$ будет отрицательной (плотность любой жидкости больше плотности воздуха), т. е. жидкость в капилляре опускается ниже уровня жидкости в сосуде. При смачивании будет наблюдаться обратная зависимость.

Итак, искривление поверхности вызывает повышение или понижение давления в фазе по сравнению с плоской поверхностью фазы такого же химического состава. Очевидно, что это приводит к изменению термодинамических параметров вещества, которые определяют его физические свойства и реакционную способность. Понятие *термодинамическая реакционная способность* вещества характеризует его способность изменять химический или фазовый состав, т. е. вступать в химическую реакцию или переходить в новую фазу (например, испаряться или конденсироваться, растворяться).

Для процесса испарения вещества зависимость давления насыщенного пара над жидкостью от кривизны поверхности выражается ***уравнением Кельвина (Томсона)***:

$$\ln\frac{p}{p_S} = \pm\frac{2\sigma\cdot V_м}{rRT},$$

где $P$ – давление насыщенного пара над искривленной поверхностью; $P_S$ – давление насыщенного пара над плоской поверхностью; $V_м$ – молярный объем жидкости.

Знак «-» соответствует вогнутой поверхности (кривизна отрицательна), а знак «+» - выпуклой поверхности (кривизна положительна).

Данное уравнение может быть применено для установления условий равновесия жидкости и пара при наличии между ними искривленной поверхности (например, в случае жидкости в капилляре или жидкости в виде капли). Из анализа уравнения Кельвина можно сделать вывод о том, что при положительной кривизне жидкости (капля в невесомости или на поверхности твердого тела при отсутствии или неполной смачиваемости) над ней создается повышенное по сравнению с плоской поверхностью давление пара, т. е. испаряется больше жидкости. При отрицательной кривизне (жидкость, смачивающая капилляр) количество испарившейся жидкости в равновесии с ее паром будет меньше по сравнению с плоской поверхностью; иными словами, конденсация будет происходить при меньшем давлении паров. Такое явление известно под названием «*капиллярная конденсация*».

**Анализ полученного уравнения приводит к ряду важных следствий:**

**1.** Давление насыщенного пара жидкости $P_s$ над *плоской поверхностью* (поверхность с бесконечно большим радиусом кривизны) *меньше*, чем давление пара $P$ над *каплей* радиуса $r$. Однако оно *больше*, чем давление пара над *вогнутой поверхностью*.

**2.** Чем меньше размер капли, тем больше равновесное давление ее насыщенного пара и, следовательно, тем выше значение химического потенциала жидкости, то есть тем менее устойчиво ее состояние. Если в системе одновременно присутствуют капли различных размеров, давление насыщенного пара над ними различно. Поэтому мелкие капли, обладая большим давлением пара, испаряются; испаряющееся вещество будет конденсироваться на поверхности более крупных частиц и на плоской поверхности. Такой процесс роста крупных капель за счет испарения мелких капель носит название *изотермической перегонки или переконденсации.*

**3.** Равновесие твердых частиц по отношению к жидкому раствору можно выразить уравнением, сходным с уравнением Томсона

Аналогия с каплей вызывается тем, что доля поверхностных молекул, несущих избыточную энергию, в мелкокристаллическом веществе также велика. Поэтому при растворении высокодисперсного вещества можно получить концентрацию раствора выше обычной растворимости. Термодинамическая неравновесность таких систем обуславливает перекристаллизацию вещества - рост крупных кристаллов в перенасыщенном растворе за счет растворения мелких. Уравнение дает возможность, исследуя растворимость как функцию размеров частиц, рассчитывать значения межфазного натяжения на границе твердое тело - жидкость.

Уравнение, устанавливающее зависимость между равновесной растворимостью твердых тел и размером частиц (который определяет кривизну их поверхности) получено Гиббсом, Фрейндлихом и Оствальдом и носит их имена:

$$\lg \frac{c_r}{c_\infty} = \pm \frac{2\sigma \cdot V_м}{rRT},$$

где $c_r$ – растворимость вещества в высокодисперсном состоянии; $c_\infty$ – растворимость крупных частиц вещества, т. е. макросопической фазы, образованной частицами с малой кривизной поверхности, для которых можно пренебречь давлением Лапласа.

Представим себе твердое тело, растворяющееся в жидкости. Оно образовано либо отдельными частицами, которые чаще всего имеют неодинаковый размер и неправильную форму и включают выступы и углубления, либо компактным материалом, который состоит из сросшихся частиц. Компактные тела также обычно имеют множество выступов и углублений. Для твердых тел, имеющих такую структуру на основании уравнения Гиббса-Фрейндлиха-Оствальда можно сделать следующие важные выводы:

-Участки, которые представляют собой выступы, характеризуются положительной кривизной, и растворимость таких участков будут повышена по сравнению с идеальной плоской поверхностью; в противоположность, равновесная растворимость углублений с отрицательной кривизной будет меньше. В результате в насыщенном растворе происходит преимущественное растворение выступов и «зарастание» углублений. Вследствие стремления системы к выравниванию химических потенциалов во всех ее частях теоретически по истечению определенного времени все выступы и углубления должны исчезнуть и сформироваться плоская поверхность. В реальных системах установление такого состояния обычно ограничено кинетическими факторами, т. е. процессы рекристаллизации идут очень медленно.

-Вследствие того, что частицы растворяемого вещества обычно имеют неодинаковые размеры, различна кривизна их поверхности и, соответственно, различны химические потенциалы каждой фракции. В результате растворимость мелких частиц оказывается большей, чем крупных. Стремление системы к состоянию термодинамического равновесия приводит к наращиванию более крупных частиц за счет растворения более мелких.

**4.** Повышение давления насыщенного пара над высокодисперсными частицами по сравнению с частицами крупных размеров обуславливает некоторое понижение их температуры плавления.

Особенности условий равновесия на искривленных поверхностях лежат в основе так называемых *капиллярных явлений. Если поверхность раздела фаз подвижна (например, поверхность раздела фаз жидкость - газ или жидкость - жидкость), ее форма изменяется под влиянием поверхностного натяжения, стремясь к форме, отвечающей минимальной поверхности.* При *смачивании* жидкостью стенок капилляра в нем образуется *вогнутый* мениск, и уменьшение давления под ним компенсируется подъемом жидкости в капилляре (то есть наблюдается всасывание). При *несмачивании* жидкостью стенок капилляра в нем образуется *выпуклый* мениск, давление под которым наоборот *больше*, чем в случае с плоской поверхностью. Следствием этого является *опускание* жидкости в капилляре.

С капиллярными явлениями связана также необходимость достижения значительных пересыщений при образовании новой фазы. Вначале образуются зародышевые капли (или частицы) весьма малых размеров. Давление пара (или концентрация раствора), равновесное по отношению к таким высокодисперсным агрегатам, заметно выше давления насыщенного пара (или концентрации насыщенного раствора). Таким образом, для образования мелких зародышей необходимо накопление избыточной энергии, то есть создание пересыщенных состояний (пересыщенный пар при конденсации или пересыщенный раствор при кристаллизации), что сильно тормозит создание новой фазы.

## Адсорбция газов и паров на пористых телах

## Классификация пористой структуры

наибольшее распространение получила классификация, предложенная М. М. Дубининым. По этой классификации за основу приняты размеры пор и механизм протекающих в них адсорбционных процессов.

**Макропористые** тела имеют поры радиусом больше 100,0— 200,О нм, Удельная поверхность макропористых тел находится в пределах 0,5—2 м2/г. Такие поры по сравнению с адсорбированными молекулами «выглядят» как ровные поверхности, и поэтому для макропористых тел применима обобщенная теория адсорбции Ленгмюра. В адсорбентах и

катализаторах макропоры играют роль транспортных каналов, и адсорбцией в них можно пренебречь.

**Мезопористые** тела (**переходнопористые** или капиллярно-пористые) имеют размеры пор в пределах от 2,0 до 100,0—200,0 нм, их удельная поверхность составляет от 10 до 500 м2/г. На стенках этих пор при малых давлениях происходит полимолекулярная адсорбция паров, которая с увеличением давления заканчивается капиллярной конденсацией

**Микропористые тела** обладают порами, соизмеримыми с размерами адсорбируемых молекул. Радиусы пор лежат в пределах от 0,5 до 1,5—2,0 нм. Удельная поверхность таких тел 500— 10000 м2/г и выше. Отличительной чертой микропор является настолько близкое расположение противоположных стенок, что их поля поверхностных сил перекрываются и они действуют во всем объеме микропор. К микропористым телам применима адсорбционная теория объемного заполнения микропор. У промышленных адсорбентов суммарный объем микропор не превышает 0,5 см3/г,

## Количественные характеристики пористых тел и порошков

для характеристики пористых тел недостаточно знать только размеры пор и капилляров, которые могут быть различными по размерам и по числу, приходящемуся на единицу объема тела. Одной из основных характеристик пористой структуры тела, является пористость — отношение объема пор к общему объему тела

$$П = {V_П}/{V_{общ}}$$

Условно поры делятся:
1 Тупиковые
2 сквозные
3 Закрытые
Тупиковые делятся:
1 Цилиндрические
2 Конические

## Теория капиллярной конденсации. Распределение пор по размерам

Как уже отмечали, полимолекулярная адсорбция характеризуется S-образной изотермой адсорбции. Однако следует иметь в виду, что кривую аналогичной формы можно получить при адсорбции, осложненной *капиллярной конденсацией.* Капиллярная конденсация обусловлена наличием у адсорбента мелких пор. Пары адсорбтива конденсируются в таких порах при давлениях, меньших давления насыщенного пара над плоской поверхностью вследствие образования в капиллярах вогнутых менисков. Возникновение этих менисков следует представлять как результат слияния жидких слоев, образовавшихся на стенках капилляра вследствие адсорбции паров. Понятно, что возникновение вогнутых менисков возможно только в том случае, если образовавшаяся жидкость смачивает стенки капилляра. Связь между радиусом *r* шаровидного мениска, образовавшегося в капилляре, опущенном в смачивающую его стенки жидкость, и давлением насыщенного пара p над мениском дается уравнением **В. Томсона** (Кельвина)

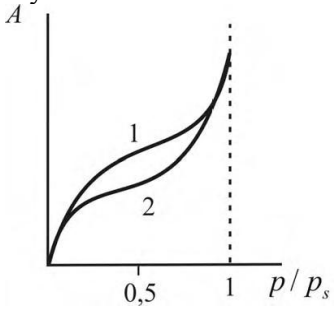
$$P = P_S \cdot \exp\left(-\frac{2\sigma \cdot V_M}{rRT}\right)$$

Где $P_S$ – давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости, σ – поверхностное натяжение жидкости, $V_M$ – молярный объем жидкости.

Элементарная теория капиллярной конденсации не учитывает специфического действия поверхностных сил. доказательством различия капиллярной конденсации и полимолекулярной физической адсорбции служит и тот факт, что полимолекулярная адсорбция может происходить на плоских поверхностях, тогда как капиллярная конденсация в таких условиях невозможна.

При адсорбции, сопровождающейся капиллярной конденсацией, часто наблюдается явление гистерезиса, когда изотермы адсорбции и десорбции не совпадают. Это явление подробно

изучали Ван-Беммелен и Зигмонди на примере адсорбции воды силикагелем.




Зигмонди объяснил подобное явление тем, что на участке ***2*** происходит капиллярная конденсация, а на участке ***1*** — испарение воды из капилляров. Воздух, адсорбированный сухими стенками капилляров, препятствует их смачиванию при оводнении силикагеля. Очевидно, вследствие этого; краевые углы, образуемые жидкостью со стенками капилляров при оводнении силикагеля, будут всегда больше соответствующих углов при испарении, когда стенки полностью смочены водой. В результате мениски жидкости, заполняющей капилляры, в первом случае также всегда будут менее вогнуты, чем во втором, и давление пара, отвечающее одному и тому же количеству поглощенной силикагелем жидкости, при оводнении будут больше, чем при обезвоживании. Кривые ***1*** и ***2*** имеют определенный наклон к оси давлений что объясняется тем, что капилляры силикагеля, имеющие разные радиусы, заполняются или опустошаются последовательно. Заполнение конденсатом узких капилляров происходит уже при малых давлениях, в то время как заполнение широких капилляров требует значительно более высоких давлений. При испарении воды из капилляров, понятно, наблюдается обратная зависимость.

Считается, что пористую структуру адсорбента можно смоделировать тремя видами пор: а) конусообразными, б) цилиндрическими с одним открытым концом и в) цилиндрическими с двумя открытыми концами.

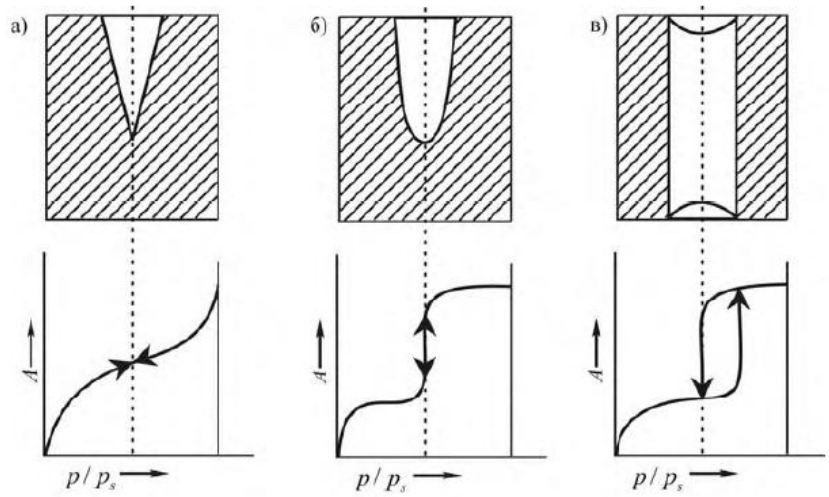



Рисунок 19 – Вид изотермы капиллярной конденсации в зависимости от формы пор

Конденсация в *конусообразных* порах начинается со дна пор, где кривизна наибольшая. По мере заполнения поры радиус мениска увеличивается (уменьшается кривизна), поэтому для дальнейшего заполнения пор необходимо увеличивать давление. Процесс десорбции идет в обратном направлении и описывается той же кривой. В *цилиндрических порах с одним открытым концом* конденсация начинается также со дна пор, где кривизна сферическая и поэтому наибольшая. Так как пора цилиндрическая, то она заполняется целиком при определенном радиусе мениска, что отвечает и определенному давлению пара. Капиллярная конденсация в этих порах тех же размеров также происходит обратимо. Если *цилиндрическая пора* тех же размеров имеет *оба открытых конца*, то конденсация начинается на стенках цилиндра, имеющего кривизну в два раза меньше, чем у сферы того же радиуса. Поэтому заполнение поры происходит при большем давлении пара в соответствии с соотношением

$$\ln\frac{p}{p_s} = -\frac{\sigma V}{r R T}$$

Конденсация на стенках цилиндрической поры уменьшает диаметр поры, что приводит к ее мгновенному заполнению при давлении, отвечающем началу конденсации. На концах поры образуются сферические мениски жидкости. Десорбция может начаться только при давлении, соответствующем радиусам кривизны этих менисков. *Таким образом, опорожнение капилляра происходит при меньшем давлении, чем его заполнение. Этим объясняется появление петли капиллярно - конденсационного гистерезиса*.

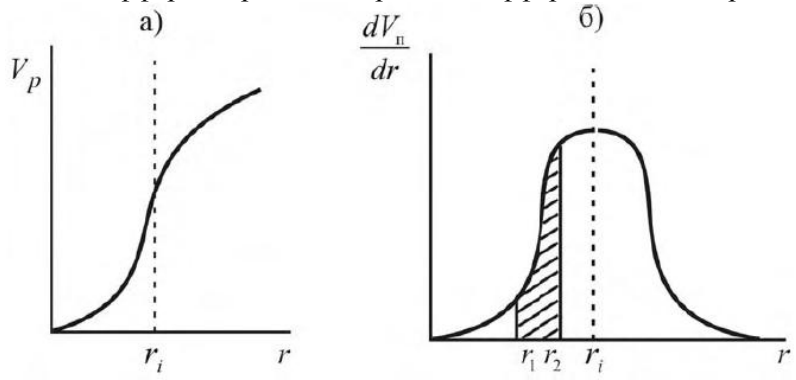
В уравнение Томсона (Кельвина), описывающего капиллярную конденсацию, входит радиус кривизны мениска и это позволяет использовать его для расчета *функции распределения пор по размерам*. Чтобы получить функцию распределения для данного адсорбента, нужно знать зависимость $dV_П / dr$ от $r$ , где $V_П$ - общий объем пор, $r$ -значения радиусов пор. Эта зависимость называется дифференциальной кривой распределения. Она четко характеризует полидисперсность системы. *Для получения кривых распределения используют десорбционную ветвь изотермы адсорбции, так как именно она отвечает сферическим менискам для всех без исключения пор*. Каждой точке кривой соответствует определенная величина адсорбции $A$ и относительное давление пара $p/ps$. Зная величину $A$, можно вычислить объем заполненных пор при данном давлении:

$V_П = A * V_M$ ,

где $V_M$ - мольный объем адсорбата в конденсированном состоянии.

Эффективный радиус сферического мениска $r_э$ , соответствующий данному относительному давлению $p / ps$ , находят по уравнению Томсона (Кельвина).

Зная объем заполненных пор при данном давлении $V_П$ и соответствующие значения радиусов, строят интегральную кривую (а) распределения объема пор $V_П = f(r)$. Затем с помощью графического дифференцирования строится дифференциальная кривая распределения (б)




По дифференциальной кривой легко определить относительную долю пор любых размеров в данном пористом теле (то есть объем конкретной фракции пор). Например, площадь заштрихованного участка определяет объем пор, размеры которых лежат в пределах от $r_1$ до $r_2$. Чем резче выражен максимум и чем уже дифференциальная кривая, тем меньше различаются поры по размерам.

## Теория объемного заполнения микропор

В середине 30-х годов на основании теории Поляни Дубининым была создана *теория объемного заполнения микропор*. Дубинин постулировал, что его теория относится только к самым тонкопористым адсорбентам (например, к активным углям) с размерами пор не более 2 - 3 нм (такие поры были названы микропорами). В случае дисперсионной природы адсорбционных сил весь объем таких пор заполнен адсорбционным полем. При этом поля, создаваемые противоположными стенками пор при перекрывании усиливают друг друга. Поэтому адсорбция в таких порах реализуется не за счет последовательного образования адсорбционных слоев, а происходит заполнение всего объема микропор. Совершенно другой физический смысл приписывается величине, которую Поляни назвал адсорбционным потенциалом. Для расчета термодинамических свойств адсорбента выбирается стандартное состояние (точка отсчета). За такое состояние принимается нормальная жидкая фаза, химический потенциал которой равен $\mu_{ст} = \mu_o(T) + RT \ln p$. Разность химических потенциалов (то есть обратимая изотермическая работа перехода 1 моль из стандартного состояния в данное) равна:

$W = \mu$ ст - $\mu$ адс $= R\,T \ln (ps / p)$. (10.3)

Однако вклад Дубинина в развитие потенциальной теории адсорбции не ограничивается сказанным. Известно, что дисперсионные силы пропорциональны поляризуемости молекул. Следовательно, ординаты любой точки характеристической кривой для двух разных адсорбатов будут относится друг другу как поляризуемость их молекул. Обозначим это *отношение поляризуемостей* через *.; его называют коэффициентом афинности. Тогда, если мы имеем изотерму какого-нибудь вещества на определенном адсорбенте, то умножением его характеристической кривой на коэффициент афинности можно построить характеристическую кривую для второго адсорбата (на том же адсорбенте). Поскольку характеристические кривые на зависят от температуры, то возможен пересчет изотермы адсорбции на любую другую температуру.*

Считая адсорбционное поле внутри пор неоднородным и вводя функцию распределения адсорбционного объема по значениям адсорбции *A*, Дубинин получил уравнение изотермы адсорбции:

$$\ln A = \ln A_o - \frac{R^n T^n}{\beta^n E^n}\left[\ln\left(p_s / p\right)\right]^n \quad . \qquad (10.4)$$

где *E* - константа, называемая характеристической энергией адсорбции; *n* - константа, для активных углей обычно равная 2, для цеолитов - 3.

Построение прямой в координатах ln *A* - ln [ *( ps / p)*] *n дает возможность вычислить эти константы. Кроме того, величина максимальной адсорбции* $A_0 = V_0 \rho$ , где $V_0$ - объем микропор, а ρ - плотность жидкости. Таким образом, *определив из одной изотермы одного адсорбата на данном адсорбенте величины* $V_0$ *и E, можно по уравнению вычислить адсорбцию для другого адсорбата при любых давлении и температуре.*

Теория объемного заполнения микропор получила очень широкое распространение в качестве инструмента для расчетов в промышленной адсорбционной технике.

## Ионная адсорбция

На адсорбцию ионов существенным образом сказывается природа адсорбента. Ионы, способные поляризоваться, адсорбируются обычно только на поверхностях, состоящих из полярных молекул или из ионов. Поэтому ионную адсорбцию часто называют также *полярной адсорбцией.* Микроучастки поверхности, несущие определенный заряд, адсорбируют противоположно заряженные ноны. При этом ионы электролита, несущие противоположный знак, непосредственно не адсорбируются, но под действием сил электростатического притяжения остаются вблизи адсорбированных ионов, образуя с ними на поверхности адсорбента так называемый ***двойной электрический слой.*** Радиус ионов сильно влияет на их способность адсорбироваться. Из ионов одинаковой валентности максимальную адсорбционную способность проявляют ионы наибольшего радиуса. Причина этого явления, с одной стороны, заключается в большой поляризуемости таких ионов и, следовательно, их способности притягиваться поверхностью, состоящей из ионов или полярных молекул, с другой стороны, в меньшей гидратации ионов (чем больше радиус иона, тем меньше при одном и том *же* заряде его гидратация). Гидратация вообще препятствует адсорбции ионов, так как наличие гидратной оболочки уменьшает электрическое взаимодействие. Ряды ионов, составленные в порядке уменьшения, их способности связывать среду, называются *лиотропными рядами* или *рядами Гофмейстера*. Одновалентные катионы можно оставить в следующий ряд по возрастающей способности адсорбироваться:

$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$

Для двухвалентных катионов это будет следующий ряд:

$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$

Одновалентные анионы по их возрастающей способности адсорбироваться располагаются в такой последовательности:

$Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < NCS^-$

Адсорбционная способность ионов весьма сильно зависит также от их валентности. Чем больше валентность иона, тем сильнее он притягивается противоположно заряженными микроучастками поверхности. Катионы различной валентности по их возрастающей адсорбционной способности можно расположить в следующий ряд:

$K^+ << Ca^{2+} << Al^{3+} << Th^{4+}$

Особый интерес для коллоидной химии представляет адсорбция ионов поверхностью кристалла, в состав которого входят ионы той же природы. При этом адсорбцию можно рассматривать как кристаллизацию, т. е. как достройку кристаллической решетки способным адсорбироваться ионом. Согласно Панету и Фаянсу, кристаллы достраиваются лишь теми ионами или атомами, которые входят в их состав. Силы под влиянием которых происходит такая достройка, являются химическими и одновременно электростатическими силами, и ионы, достраивающие кристалл, адсорбируются в этом случае особенно прочно. Существенно, что достраивать кристаллическую решетку способны не только ионы, входящие в состав решетки, но и изоморфные с ними. Важно также, что образовать прочную связь с поверхностью кристалла могут не только ионы, входящие в кристаллическую решетку, но и вообще атомные группы, близкие к атомным группам, находящимся на поверхности. Так, уголь прочно удерживает органические радикалы, а окиси и гидраты окисей алюминия и железа прочно связывают группы, содержащие кислород.

## Образование и строение, двойного электрического слоя

## Механизм образования двойного электрического слоя

Различают три возможных механизма образования двойного электрического слоя. Согласно **одному** из них 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, образуя со стороны газовой фазы электронное облако. В результате поверхность металла приобретает положительный заряд, а газовая фаза — отрицательный. Возникший электрический потенциал на границе раздела фаз препятствует дальнейшему переходу электронов — наступает равновесие, при котором положительный заряд поверхности металла скомпенсирован отрицательным зарядом, созданным электронами в газовой фазе, т. е. формируется двойной электрический слой.

Согласно **второму механизму** 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, т. е. в результате адсорбции соединений — примесей. Например, добавление в систему металл — вода раствора хлорида натрия приводит к избирательной адсорбции хлорид-анионов на поверхности металла. Появляется избыточный отрицательный заряд на поверхности металла и избыточный положительный заряд (ионы натрия) в близлежащем слое раствора, т. е. на межфазной поверхности образуется двойной электрический слой. При адсорбции в этой же системе ионогенных (диссоциирующих на ионы) поверхностно-активных веществ (ПАВ) на поверхности металла преимущественно адсорбируются органические ноны, противоионы (неорганические ионы) формируют двойной слой со стороны водной фазы, так как сильнее с ней взаимодействуют. Адсорбция ионогенного ПАВ может происходить на границе двух несмешивающихся жидкостей, например, воды и бензола. Полярная группа молекулы ПАВ, обращенная к воде, диссоциирует, сообщая поверхности фазы бензола заряд, соответствующий органической части молекулы ПАВ.

Если межфазная поверхность образована веществами, не способными обмениваться зарядами, то двойной электрический слой может образоваться благодаря ориентированию полярных молекул сопряженных фаз в результате их взаимодействия, В этом состоит **третий механизм** образования двойного электрического слоя. По такому механизму образуется двойной электрический слой также в результате адсорбции недиссоциирующих полярных молекул, находящихся в растворе.

Когда в формировании двойного электрического слоя не принимают участия электролиты, для определения знака заряда на поверхности можно воспользоваться **правилом Кёна**. Согласно этому правилу из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость. Именно поэтому многие вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей очень большую диэлектрическую проницаемость, заряжаются отрицательно.

Двойной электрический слой образуется, например, на межфазной поверхности между водой и малорастворимым иодидом серебра. При растворении иодида серебра в воду преимущественно переходят ноны серебра, так как они сильнее гидратируются, чем ионы иода. В результате поверхность иодида серебра будет иметь некоторый избыток отрицательных ионов иода (потенциалопределяющих ионов), который будет нейтрализован избытком ионов серебра в прилегающем водном слое (противоионов). Если же в воду добавить хорошо растворимый нитрат серебра, увеличивается электрохимический потенциал ионов серебра. Вследствие этого с поверхности иодида серебра в воду будут переходить преимущественно ионы иода и поверхность соли зарядится положительно (избыток ионов серебра), а иодид-ионы будут выступать в качестве противоионов. Иногда такой процесс перехода ионов одного знака из одной фазы в другую рассматривают как автоадсорбцию (адсорбция одноименных ионов). Для определения заряда поверхности используют **правило Фаянса — Панета**, согласно которому структуру кристаллической решетки могут достраивать только те ионы которые входят в ее состав.

Двойной электрический слой состоит из ионов одного знака, относительно прочно связанных с дисперсной в случае лиозолей твердой фазой *(потенциалопределяющие ионы),* и эквивалентного количества противоположно заряженных ионов, находящихся в жидкой дисперсионной среде вблизи межфазной поверхности *(противоионы)*. Заряд на поверхности твердой фазы в первом приближении рассматривается как поверхностный заряд, равномерно распределенный по всей поверхности. Между противоионами и свободными (не входящими в двойной электрический слой) ионами того же знака, находящимися в жидкости, существует динамическое равновесие. Дисперсионная среда представляется всегда как непрерывная фаза, влияние которой на двойной электрический слой определяется лишь ее диэлектрической проницаемостью.

## Теория Гельмгольца — Перрена

Первую количественную теорию ДЭС разработал Г. Гельмгольц (1879). В то время о существовании ионов в растворах не было известно, и Гельмгольц рассматривал распределение точечных электрических зарядов. Причём все заряды одного знака, связанные с твёрдой поверхностью, он предложил рассматривать как непрерывный поверхностный заряд. Ещё одним допущением явилось представление о жидкой среде, как о непрерывной среде. Эти представления

перешли и в более поздние теории строения ДЭС, так как учёт дискретного распределения поверхностных зарядов и молекулярного строения среды приводит к очень сложным уравнениям, зачастую не имеющим решения.

По теории Гельмгольца двойной электрический слой на небольшом участке поверхности можно представить как плоский конденсатор, одна из обкладок которого представляет собой твёрдую поверхность, а другая расположена в жидкости параллельно поверхности на расстоянии молекулярного порядка от неё (рис. 5.1 а). Потенциал $\varphi$, отсчитанный от нулевого уровня, отвечающего достаточно удалённой точке в растворе, связанный с числом зарядов и характеризующий общие свойства ДЭС, называется **электротермодинамическим потенциалом.** $\varphi$-потенциал в соответствии с теорией плоского конденсатора при удалении от поверхности уменьшается линейно. Расстояние $\delta$ от поверхности, на котором он становится равным нулю, соответствует толщине двойного слоя.

Подобное строение ДЭС возможно только при отсутствии теплового движения ионов, и поэтому теория является в значительной мере схематической.

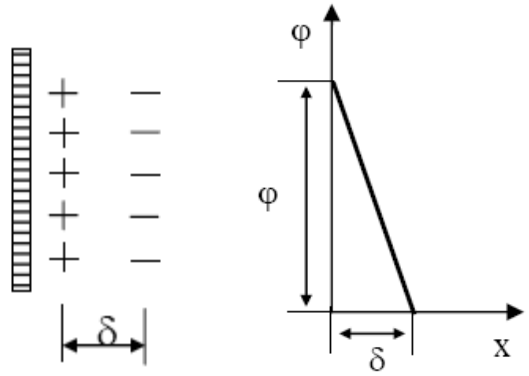



Рисунок 20 – Строение двойного электрического слоя по теории Гельмгольца

Приведенная схема строения двойного электрического слоя не объясняет ряд особенностей электрокинетических явлений. Основным недостатком этой схемы является то обстоятельство, что толщина двойного слоя Гельмгольца — Перрена очень мала и приближается к молекулярным размерам. В то же время место разрыва (плоскость или граница скольжения) при перемещении твердой и жидкой фаз относительно друг друга всегда находится в жидкой фазе на сравнительно большом расстоянии от межфазной границы. Если бы теория Гельмгольца — Перрена была правильной, то при оседании коллоидных частиц в жидкости или при продавливании жидкости через капилляр вообще не должен был бы наблюдаться эффект Дорна или потенциал протекания, а явления электрофореза и электроосмоса были бы невозможны.

Ввиду эквивалентного количества ионов частицы золя недолжны иметь заряда,

Данное строение ДЭС отрицает броуновское движение,

Все ионы сосредоточены только на поверхности раздела фаз.

Такое возможно лишь при температурах близких к абсолютному нулю.

## Теория Гуи — Чэпмена

По теории Гуи Чэпмена противоионы не могут быть сосредоточены только у межфазной поверхности и образовывать моноионный слой, а рассеяны в жидкой фазе на некотором расстоянии от границы раздела. Такая структура двойного слоя определяется, с одной стороны, электрическим полем у твердой фазы, стремящимся притянуть эквивалентное количество противоположно заряженных ионов возможно ближе к стенке, а с другой стороны, тепловым движением ионов, вследствие которого противоионы стремятся рассеяться во всем объеме жидкой фазы

В непосредственной близости от межфазной границы преобладает действие электрического поля. С удалением от межфазной границы сила этого поля постепенно ослабевает и проявляется все сильнее рассеивание противоионов двойного слоя в результате теплового движения, вследствие, чего концентрация противоионов падает и становится равной концентрации тех жё ионов, находящихся в глубине жидкой фазы. Таким образом возникает равновесный *диффузный* слой противоионов, связанных с твердой фазой. равновесие этого диффузного слоя динамическое.

С другой стороны, находящиеся в жидкости ионы того же знака, что и адсорбированные стенкой потенциалопределяющие ионы, отталкиваются электрическими силами от твердой фазы и уходят в глубь раствора. Это обусловливает распределение потенциалопределяющих ионов и противоионов в диффузной части двойного электрического слоя.

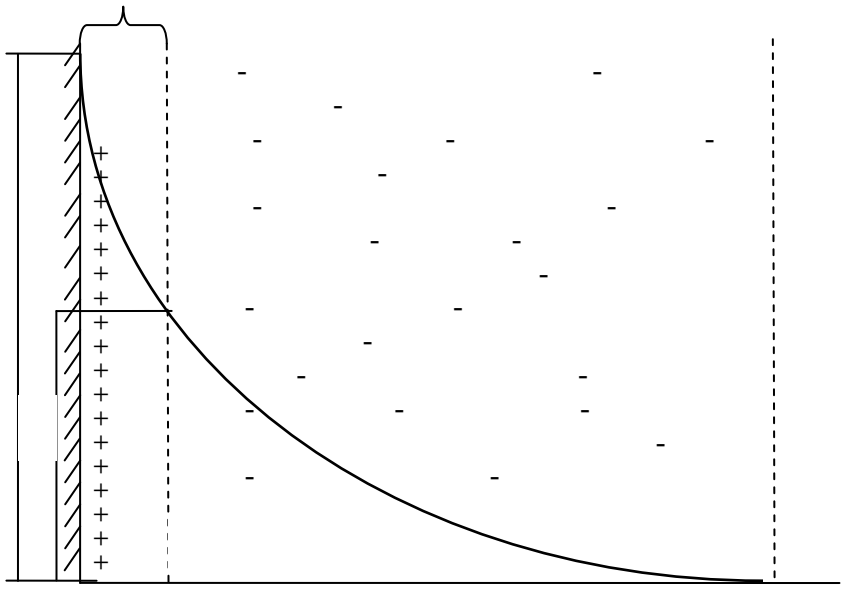


Рисунок 21 – Схема строения двойного электрического слоя по Гуи-Чепмену

Потенциал на этой схеме падает не по прямой, а по кривой в связи с тем, что компенсирующие заряд стенки противоионы распределены неравномерно. Число противоионов, находящихся у заряженной поверхности твердой фазы, по мере увеличения расстояния от границы раздела по направлению внутрь раствора, уменьшается по закону распределения Больцмана, а число потенциалопределяющих ионов увеличивается согласно тому же закону.

$$C_+ = C_\infty \cdot \exp(-Fz\varphi_x/RT)$$
$$C_- = C_\infty \cdot \exp(Fz\varphi_x/RT)$$

где $C_\infty$ - концентрация электролита в объеме фазы при φ=0, z – валентность иона.

Согласно уравнению распределения Больцмана произведение

W=z*F*φ

представляет собой электрическую работу переноса одного моля соответствующего вида ионов из объема раствора до точки с потенциалом $\varphi_x$.

Представления, развитые Гуи и Чэпменом, позволяют объяснить некоторые электрокинетические явления. Так, поскольку плоскость скольжения *AB* при перемещении твердой и жидкой фаз относительно друг друга лежит в жидкости на некотором малом расстоянии от межфазной границы, где потенциал еще не снижается до потенциала жидкой фазы, то разность между ним и потенциалом внутри жидкой фазы в этом месте соответствует заряду этой части диффузного слоя. Этот потенциал и будет определять перемещение фаз при наложении электрического поля, т. е. обусловливать явления электрофореза или электроосмоса. Ясно, что электрокинетический потенциал, как его часто называют *ζ-потенциал,* является частью общего скачка потенциала. Схема строения двойного электрического слоя, предложенная Гуи и. Чэпменом, позволяет понять, почему различные факторы влияют на оба потенциала по-разному.

Теория Гуи— Чэпмена не принимает во внимание размера ионов, рассматривая их как точечные заряды, которые могут сколь угодно близко подойти к стенке, ,что и обусловливает более высокие значения расчетных величин.

Другой недостаток Теории Гуи - Чэпмена заключается в том, что она не объясняет так называемого явления *перезарядки* — перемены, знака электрокинетического потенциала при введении в систему электролита с многовалентным ионом, заряд которого противоположен по знаку заряду дисперсной фазы. Далее Теория Гуи — Чэпмена не объясняет различного действия разных по природе противоионов одной и той же валентности на двойной электрический слой. Согласно этой теории введение эквивалентного количества разных противоионов одинаковой валентности должно сжимать двойной электрический слой и понижать ζ-потенциал в одинаковой

степени. Однако опыт показывает, что это не так. Эффективность действия ионов одной и той же валентности на двойной электрический слой возрастает с увеличением радиуса иона. Наконец, теория Гуи — Чэпмена, относительно хорошо приложима в случае достаточно разбавленных коллоидных растворов, оказывается неприемлемой для более концентрированных

## Теория Штерна

В 1924 г. Штерн предложил схему строения двойного электрического слоя, в которой он объединил схемы Гельмгольца-Перрена и Гуи—Чэпмена. Разрабатывая теорию двойного электрического слоя, Штерн исходил из двух предпосылок. Во-первых, он принял, что ионы имеют конечные, вполне определенные размеры и, следовательно, центры ионов не могут - находиться к поверхности твердой фазы ближе, чем на расстоянии ионного радиуса. Во-вторых, Штерн учел специфическое, не электрическое взаимодействие ионов с поверхностью твердой фазы. Это взаимодействие обусловлено наличием на некотором малом расстоянии от поверхности поля молекулярных (адсорбционных) сил.

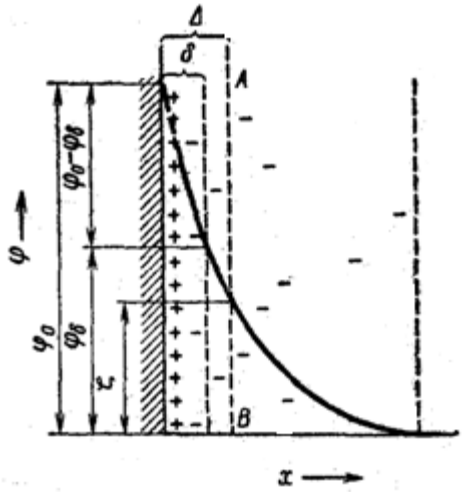



Рисунок 22 – Схема строения двойного электрического слоя по Штерну

Согласно Штерну, первый слой или даже несколько первых слоев противоионов притягиваются к стенке по влиянием как электростатических, так и адсорбционных сил. В результате этого часть противоионов удерживается поверхностью на очень близком расстоянии, порядка 1—2 молекул, образуя плоский конденсатор предусмотренный теорией Гельмгольца — Перрена. Этот слой, в котором, естественно, наблюдается резкое падение электрического потенциала, одни авторы называют *гельмгольцевским,* другие — *штерновским,* третьи — *адсорбционным слоем.* Адсорбционный потенциал на границе плотной части ДЭС можно найти по уравнению:

$$\varphi_\delta = \varphi_0 - \frac{\delta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\mathrm{C}}$$

Где С – емкость плотной части ДЭС

Остальные противоионы, нужные для компенсации потенциалопределяющих ионов, в результате теплового разбрасывания образуют диффузную часть двойного слоя, в которой они распределены согласно тем же законам, что и в диффузном слое Гуи — Чэпмена. Эту часть двойного слоя, в которой потенциал падает относительно постепенно, иногда называют *слоем Гуи.* Из схемы можно видеть, что полное падение потенциала $\varphi_o$ слагается из падения потенциала $\varphi_\delta$ в диффузной части двойного слоя и разности потенциалов ($\varphi_0$— $\varphi_\delta$) между обкладками конденсатора, Место границы скольжения в таком слое остается до сих пор неясным, Некоторые авторы принимают, что она совпадает с границей между слоем Гельмгольца и слоем Гуи. Однако в общем случае ее можно представить себе находящейся в слое Гуи, (граница скольжения обозначена пунктирной линией *AB).* Таким образом, потенциал на границе слоя Гельмгольца и слоя Гуи не обязательно должен быть равен ζ-потенциалу. Потенциал в диффузной части ДЭС снижается с расстоянием по экспоненте согласно уравнению Гуи-Чепмена:

$$\varphi = \varphi_\delta \cdot \exp\left(-\chi \cdot x\right)$$

Понятно, что с введением электролитов в систему диффузный слой будет сжиматься и все большее и большее число противоионов будет попадать в адсорбционный слой. Двойной

электрический слой, согласно взглядам Штерна, при этом все больше приближается к слою, предусмотренному в теории Гельмгольца — Перрена, а ζ-потенциал уменьшается, постепенно приближаясь к нулю. При разбавлении системы, наоборот, диффузный слой расширяется и ζ-потенциал возрастает.

Толщина диффузионного слоя соответствует расстоянию, на котором потенциал диффузионной части ДЭС $\phi_\delta$ уменьшается в *e* раз и равна:

$$\lambda = \frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot RT}{2F^2 \cdot \frac{1}{2}\Sigma(C_i \cdot z_i^2)}}$$

На распределение ионов в двойном электрическом слое по теории Штерна сильно влияет природа противоионов. Если противоионы обладают различной валентностью, то толщина диффузного слоя и число противоионов в адсорбционном слое определяются, главным образом, валентностью ионов и, следовательно, обусловливаются электростатическими силами. Понятно, диффузный слой тем тоньше и с-потенциал тем ниже, чем больше валентность противоионов. При этом надо принимать во внимание те же соображения, что и при объяснении влияния валентности противоиона на ζ-потенциал по теории Гуи — Чэпмена. Если противоионы имеют одинаковую валентность, толщина двойного электрического слоя и число противоионов в диффузном слое определяются специфической адсорбционной способностью ионов, обусловленной их поляризуемостью и гидратацией. Эти свойства ионов определяются их истинным радиусом или, что то же, положением соответствующих элементов в таблице Д. И. Менделеева. Большая поляризуемость иона, должна способствовать уменьшению толщины двойного электрического слоя, поскольку при этом возникают дополнительные адсорбционные силы между твердой фазой и индуцированным диполем и, кроме того, ион может ближе подойти к поверхности. Так как деформируемость иона увеличивается с его размерами и поскольку радиусы анионов вообще значительно больше радиусов катионов, поляризуемость анионов обычно больше, чем катионов.

Значения емкости двойного электрического слоя, вычисленные по теории Штерна с учетом радиусов ионов, оказались близкими к экспериментально найденным, и, таким образом, эта теория преодолела один из недостатков, присущий теории Гуи —Чэпмена. Далее, в отличие от теории Гуи —Чэпмена, теория Штёрна может объяснить причину изменения знака электрокинетического потенциала при введении в систему многовалентных ионов, заряд которых противоположен по знаку заряду дисперсной фаза. Такие многовалентные ноны втягиваются в адсорбционный слой как из-за сильных электростатических взаимодействий, так и из-за большой адсорбируемости, связанной с поляризуемостью таких Ионов. Ионы могут адсорбироваться в таком количестве что не. только нейтрализуют заряд твердой поверхности. но и перезаряжают частицу.

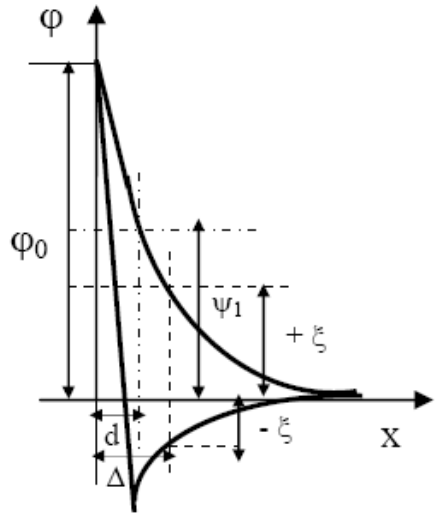



Рисунок 23 – Изменение потенциала поверхности при перезарядке коллоидной частицы

В результате характер падения потенциала в двойном электрическом слое изменится коренным образом, а φ- и ζ-потенциалы меняют знак на обратный. Для перезарядки частиц, имеющих отрицательный ζ-потенциал, особенно часто применяют многовалентные ионы.

Необходимо указать, что и эта теория не является совершенной. Поскольку она исходит из ряда допущений и в ней имеется много неопределенностей. например, допущение о

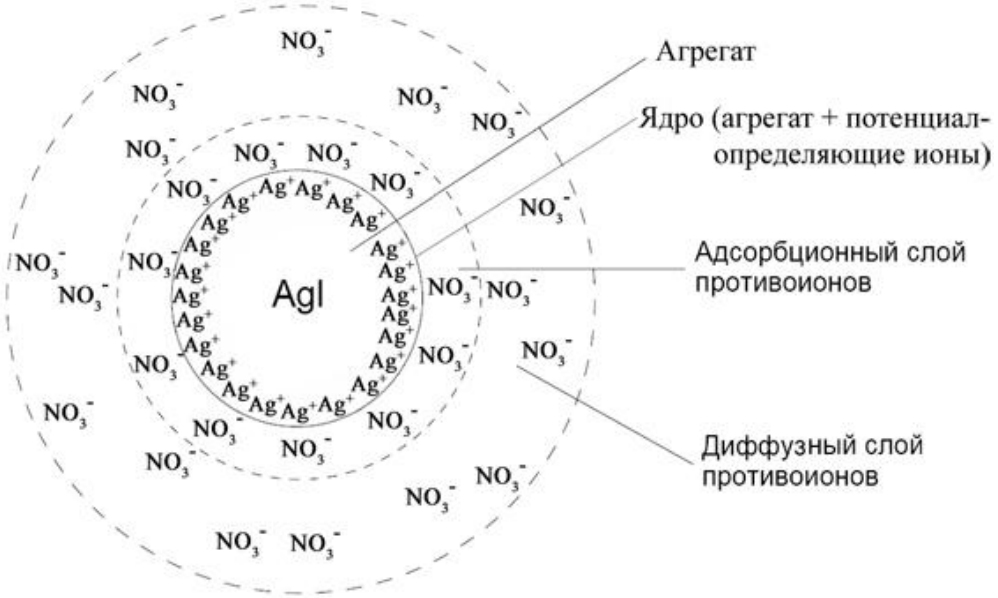
независимости адсорбционного потенциала от концентрации, что едва ли вероятно. Следует также заметить, что представления о плоскости скольжения в двойном электрическом слое весьма условны.

## Формула мицеллы

Рассмотрим образование мицеллы на примере золя AgI.

В процессе получения золя по реакции $AgNO_3 + NaI \rightarrow AgI + NaNO_3$ при соблюдении определенных условий синтеза (разбавленные растворы, интенсивное перемешивание) AgI формируется не в виде осадка, образованного крупными частицами, а в виде высокодисперсных (наноразмерных) частиц, которые называют *агрегатами*. Избыточная энергия образовавшихся частиц приводит к тому, что на них стремятся адсорбироваться молекулы воды и присутствующие в растворе ионы.

В общем случае при синтезе реагенты берутся не в строго эквивалентных соотношениях. Пусть в реакционной смеси имеется избыток $AgNO_3$ по сравнению со стехиометрическим количеством. В результате реакции всё имеющееся в системе количество иодид-ионов удаляется из раствора и переходит в нерастворимое соединение. Тогда в растворе остаются только ионы $NO_3^-$, $Ag^+$ и $Na^+$. Возникает вопрос, какие же именно ионы будут адсорбироваться на агрегате AgI? Теоретически, любые ионы, чей химический потенциал в растворе выше их потенциала в твердых частицах, будут стремиться адсорбироваться на поверхности агрегата. Однако логично предположить, что наиболее «охотно» будут адсорбироваться именно те ионы, которые будут образовывать наиболее прочную связь с ионами, входящими в состав агрегата. Очевидно, что такими ионами являются ионы, которые способны достраивать на поверхности частицы кристаллическую решетку нерастворимого соединения (насыщать оборванные связи на поверхности частицы). Описанная закономерность известна как *правило Пескова-Панета-Фаянса*. В результате достраивания решетки между адсорбированными ионами и агрегатом образуются прочные химические связи со значительной долей ковалентности. В данном примере такими ионами могут быть только ионы $Ag^+$. В общем случае, достроить решетку нерастворимого соединения способны не только ионы, входящие в состав соединения, но и другие ионы, которые близки по свойствам и размерам (изоморфны) адсорбирующимся ионам (например, ионы $Mg^{2+}$ и $Sr^{2+}$ изоморфны ионам $Ca^{2+}$, а ионы $I^-$ и $Br^-$ изоморфны иону $Cl^-$). Ионы $NO_3^-$ и $Na^+$, присутствующие в рассматриваемой реакционной системе наряду с ионами $Ag^+$, способны притягиваться к агрегату лишь за счет электростатического взаимодействия (особенно слабого с учетом того, что агрегат электрически нейтрален), и, соответственно, уступают место ионам $Ag^+$ на поверхности агрегата.

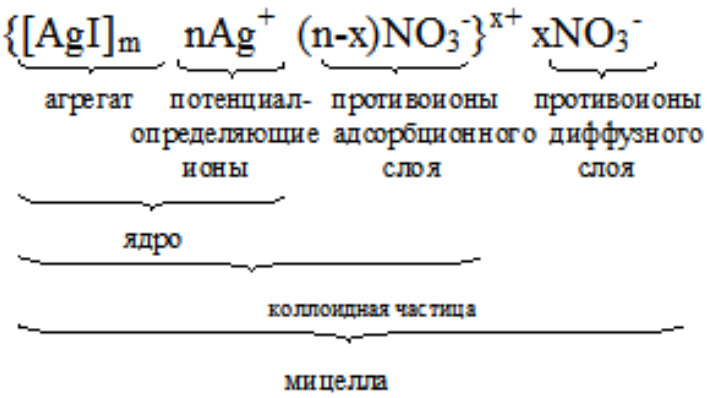



$[AgI]_m$ – агрегат

$[AgI]_m\ nAg^+$ – ядро

$\{[AgI]_m\ nAg^+\ (n\text{-}x)NO_3^-\}^{x+}$ – коллоидная частица

$\{[AgI]_m\ nAg^+\ (n\text{-}x)NO_3^-\}^{x+}\ xNO_3^-$ – мицелла.




Таким образом, ионы $Ag^+$ прочно связываются с агрегатом и, будучи заряженными, придают заряд и агрегату (равный произведению заряда иона на количество ионов). Поэтому такие ионы называются потенциалопределяющими (ПОИ); т. е. они определяют заряд ядра (ядром мицеллы называют агрегат с потенциалопределяющими ионами).

Ядро мицеллы имеет значительный заряд и притягивает из раствора противоположно заряженные ионы (*противоионы*). В данном случае это ионы $NO^{3-}$. Противоионы в мицелле образуют два слоя, которые различаются по силе их притяжения к ядру – относительно плотный *адсорбционный слой противоионов* (в котором реализуется достаточно сильное электростатическое взаимодействие противоионов с зарядом ядра) и более удаленный от ядра *диффузный слой* («размытый») (в котором противоионы притягиваются к ядру намного меньше вследствие ослабления (*экранирования*) заряда ядра противоионами адсорбционного слоя). Противоионы адсорбционного слоя вместе с ядром образуют единую структуру относительно постоянного состава – *коллоидную частицу*.

Важно отметить, что в результате теплового движения или под действием электрического поля ионная структура коллоидной частицы не изменяется, т. е. ядро и противоионы адсорбционного слоя (коллоидная частица) движутся вместе. Коллоидная частица имеет заряд, меньший, чем заряд ядра, т. к. заряд ядра частично компенсирован зарядом противоионов. Заряд коллоидной частицы имеет большое значение для протекания многих процессов с участием дисперсных систем и, в частности, является фактором их агрегативной устойчивости, т. к. одноименно заряженные частицы отталкиваются за счет электростатического взаимодействия, что препятствует их агрегации. Совокупность противоионов диффузного («размытого») слоя компенсируют заряд коллоидной частицы и вместе они образуют электрически нейтральную *мицеллу*.

Мицеллы являются структурными единицами дисперсной фазы золей, которые часто называют коллоидными растворами. Это исторически сложившееся название. Необходимо помнить различие между истинными (молекулярными, ионными) и коллоидными растворами.

## Влияние различных факторов на электорокинетический потенциал

Поскольку ζ-потенциал в некоторых случаях является величиной, характеризующей устойчивость коллоидной системы, весьма важно. рассмотреть влияние на него таких факторов, как введение в систему электролитов, изменение pH, концентрации раствора, температуры и т. **д.**

## Влияние индифферентных электролитов

Рассмотрение влияния различных факторов на ζ -потенциал целесообразно начать с наиболее простого и практически чрезвычайно важного случая — введения в систему индифферентных электролитов, т. е. электролитов, не имеющих ионов, способных достраивать кристаллическую решетку коллоидной частицы. Индифферентные электролиты не могут сколько-нибудь существенно изменить общий скачок потенциала коллоидных частиц, а электрокинетический потенциал такие электролиты в общем случае снижают в результате увеличения концентрации противоионов и сжатия двойного электрического слоя.

При введении индифферентных электролитов следует различать два случая: 1) в систему вводится электролит, один из ионов которого одинаков с противоионами, 2) в систему вводится электролит, не имеющий общих ионов с противоионами— стабилизатором.

Рассмотрим как влияет введение в систему индифферентного электролита.

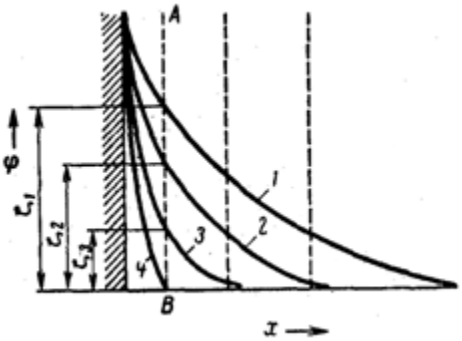



Рисунок 24 – Изменение электрокинетического потенциала в зависимости от концентрации индифферентного электролита

В первом случае общий скачок потенциала почти не изменяется. Совсем иначе будет обстоять дело с электрокинетическим потенциалом. С повышением концентрации вводимого электролита вследствие того, что для компенсации потенциалопределяющих ионов требуется всегда одно и то же (эквивалентное) число зарядов противоположного знака, толщина диффузного слоя уменьшается. В результате меняется и распределение в нем потенциала. Будет меняться и ζ-потенциал, отвечающий плоскости скольжения жидкости при электрофорезе или электросмосе. При достаточно больших концентрациях электролита диффузный слой может сжаться до моноионного слоя, и двойной электрический слой, таким образом, превратится в слой Гельмгольца — Перрена. Понятно, что поскольку этот слой будет находиться ближе к стенке, чем плоскость скольжения, ζ -потенциал будет равен нулю.

Второй случай, когда в систему вводится электролит, не содержащий обоих ионов с электролитом—стабилизатором отличающийся от первого только тем, что здесь имеет место явление обмена противоионов коллоидной частицы на эквивалентное число одинаковых по знаку ионов введенного электролита. Наиболее простой обмен ионов происходит, когда на поверхности твердой фазы имеется двойной электрической слой типа Гуи - Чэпмена, т. е. когда можно пренебречь специфическим адсорбционным потенциалом ионов. Очевидно, при этом обмен будет определяться только валентностью ионов. Если валентность противоионов неодинакова, то равновесие при обмене значительно смещено в сторону катиона с более высокой валентностью, который в большем количестве накапливается в местах с отрицательным потенциалом.

При наличии специфической адсорбции ионов ионный обмен сильно усложняется При этом ионы одной и той же валентности по своей способности переходить в двойной электрический слой располагаются в те же ряды, которые уже были приведены при обсуждении зависимости толщины двойного электрического слоя от природы образующих его ионов.

При очень большом адсорбционном потенциале ноны, заряд которых по знаку противоположен заряду дисперсной фазы, могут вызвать перезарядку коллоидных частиц.

## Влияние неиндифферентных электролитов

Влияние электролита, один из ионов которого способен достраивать кристаллическую решетку дисперсной фазы, заключается в том, что потенциалопределяющий ион этого электролита может повышать потенциал φ, а находящийся с ним в паре ион, одноименный с зарядом противоиона, способен сжимать двойной электрический слой. При малых концентрациях неиндифферентного электролита проявляется, в основном, первая тенденция, связанная с поверхностным действием иона, способного достраивать кристаллическую решетку. При больших концентрациях, когда достройка кристаллической решетки завершена, превалирует вторая тенденция. Поэтому при ведении в систему все возрастающих количеств неиндифферентного электролита ζ -потенциал сначала возрастает, а потом падает, проходя через максимум.

При введении неиндифферентного электролита возможна и перезарядка коллоидных частиц. Сущность такой перезарядки поясним на следующем примере. Рассмотрим, что будет происходить при введении в золь иодида серебра, стабилизованный нитратом серебра, раствора иодида калия. До введения электролита потенциалопределяющим ионом в золе, очевидно, будет ион Ag, а противоионом — ион I Частицы такого золя заряжены положительно. После введёния в систему избытка иодида калия потенциалопределяющим ионом станет ион I, а противоионом— ион К. Сами же частицы золя приобретут отрицательный заряд. Кроме того, с помощью неиндифферентного нитрат серебра, содержащийся в дисперсионной среде, вступит в реакцию с введенным иодидом калия, в результате чего в системе; образуется некоторое дополнительное количество отрицательно заряженной дисперсной фазы. Этот случай перезарядки отличается от уже рассмотренного случая перезарядки с помощью чужеродных ионов тем, что здесь происходит изменение не только ζ-, но и φ-.потенциала.

## Влияние pH среды

Значение pH дисперсионной среды может сильно сказываться на ζ-потенциале коллоидных частиц, так как водородные и гидроксильные ионы обладают высокой способностью адсорбироваться. Первые — благодаря малому радиусу, что позволяет им близко подходить к поверхности твердой фазы, вторые — из-за большого дипольного момента.

Особое значение приобретает влияние pH для лиозолей, у которых дисперсная фаза является амфотерным соединением. У этих золей с изменением pH дисперсионной среды может происходить перезарядка частиц вследствие изменения характера ионизации вещества, дисперсной фазы.

## Влияние концентрации коллоидной системы

Исходя из самых общих представлений, можно предполагать, что при разбавлении системы с-потенциал должен возрастать, так как толщина двойного электрического слоя увёличивается в результате уменьшения концентрации противоионов в растворе. Вместе с тем при разбавлении может наблюдаться десорбция потенциалопределяющего иона с поверхности дисперсной фазы, что должно приводить к падению φ-потенциала и соответственно ζ-потенциала. Концентрирование коллоидной системы обуславливает прямо противоположное действие. В каком направлении изменяется ζ-потенциал при изменении концентрации коллоидной системы очевидно, определяется тем, влияние какого из двух факторов — утолщения (сжатия) двойного электрического слоя или десорбции (адсорбции) потенциалопределяющих ионов — в данном случае окажется сильнее.

## Влияние температуры

Аналогично концентрации на ζ-потенциал действует и температура. С повышением температуры ζ-потенциал должен расти вследствие возрастания интенсивности теплового движения противоионов и увеличения толщины двойного электрического слоя. Однако одновременно может возрастать и десорбции потенциалопределяющих ионов, и при этом **φ-** и ζ-потенциалы уменьшаются. При понижении температуры, должна наблюдаться обратная зависимость. Вопрос о том, как будет изменяться ζ-потенциал с изменением температуры,

очевидно, должен решаться отдельно для каждой коллоидной системы с учетом ее индивидуальных особенностей.

## Влияние природы дисперсионной среды

Электрокинетические явления, а следовательно, и наличие двойного электрического слоя на межфазной границе характерны для систем с полярными дисперсионными средами. Большое число проведенных исследований по казало, что ζ-потенциал дисперсной фазы тем больше, чем больше полярность растворителя.

# Электрокинетические явления

Наличие у частиц дисперсных систем электрического заряда было открыто еще в 1808 г. профессором Московского университета Ф. Ф. Рейсом. Он показал, что при наложении разности электрических потенциалов на электроды, опущенные в заполненные водой стеклянные трубки, воткнутые в кусок сырой глины, жидкость в трубке с положительным полюсом мутнела, а в трубке с отрицательным полюсом вода оставалась прозрачной. Это указывало на то, что частицы глины переносятся в электрическом поле к положительному полюсу. Более поздними исследованиями было установлено, то частицы переносятся в электрическом поле с постоянной скоростью. Эта скорость тем больше, чем выше приложенная разность потенциалов и диэлектрическая проницаемость среды, и тем меньше, чем больше вязкость среды. Перенос частиц в электрическом поле получил название ***электрофореза***, или *катафореза.*

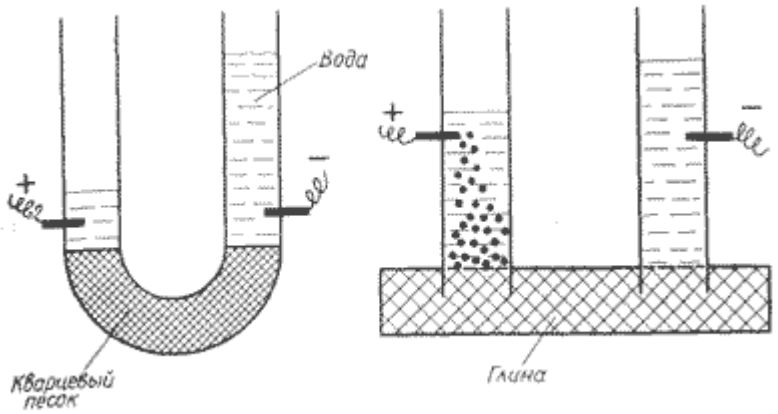



Рисунок 25 – Схема опытов Рейсса по электроосмосу и электрофорезу

Рейс заметил также, что если тонкий кварцевый песок поместить в среднюю часть U-образной трубки так, чтобы он образовывал как бы пористую диафрагму, затем заполнить трубку водой и приложить электрический ток к электродам, помещенным в оба конца трубки, то уровень воды в колене с отрицательным электродом будет повышаться до тех пор, пока разность уровней в обоих коленах не достигнет определенного значения. Подобно электрофорезу этот процесс идет с постоянной скоростью, и количество перенесенной жидкости прямо пропорционально приложенной разности потенциалов и диэлектрической проницаемости и обратно пропорционально вязкости среды. Исследованиями Видемана, проведенными в 1852 г., было установлено, что количество жидкости, прошедшей через капилляры пористой диафрагмы, пропорционально силе тока и при постоянной силе тока не зависит от площади сечения или толщины диафрагмы. Это явление было названо ***электросмосом,*** или *электроэндоосмосом.*

Причина обоих явлений, обнаруженных Ф. Ф. Рейссом, одна и та же — наличие разноименных зарядов у твердой и жидкой фазы. При электрофорезе в результате возникновения электрического поля между электродами, благодаря малому размеру частиц глины, происходит перенос отрицательно заряженной дисперсной фазы к положительному электроду. При электроосмосе ввиду того, что частицы песка слишком тяжелы, под влиянием электрического поля по капиллярам, имеющимся в слое песка, к отрицательному электроду передвигается положительно заряженная жидкость.

В дальнейшем были обнаружены два явления, как бы противоположные электрофорезу и электроосмосу. Дорн в 1878 т. обнаружил, что при оседании каких-либо частиц в жидкости, например песка в воде, возникает электродвижущая сила между двумя электродами, введенными в разные места столба жидкости. Это явление, противоположное электрофорезу, получило название ***эффекта Дорна,*** или *потенциала седиментации.* При продавливании жидкости через пористую перегородку, по обеим сторонам которой находятся электроды, также было обнаружено возникновение разности потенциалов. Явление это, открытое Квинке в 1859 г. и обратное электроосмосу, было названо ***потенциалом протекания,*** или *потенциалом течения.*

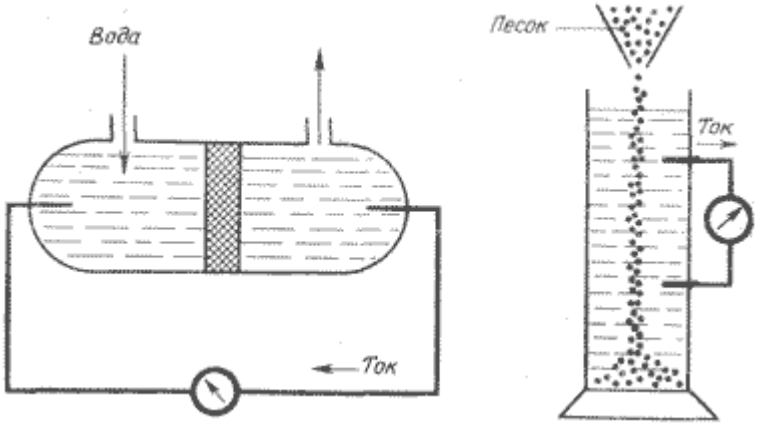



Рисунок 26 – Схема возникновения потенциалов течения и оседания

Все четыре указанных явления, поскольку в них происходит передвижение частиц или жидкости при приложении разности потенциалов или, наоборот, возникает разность потенциалов при передвижении частиц или жидкости, получили общее название *электрокинетических явлений*. Эти явления, будучи связанными с наличием межфазной поверхности, проявляются легче всего в высокодисперсных системах с большой удельной поверхностью. Совершенно очевидно, что причина всёх электрокинетических явлений заключена в противоположности знаков заряда твердой фазы и жидкости. Это положение было принято еще Квинке и Гельмгольцем во второй половине XIX столетия. Однако вопрос, почему возникают эти заряды на межфазной границе, оказался гораздо более сложным. Причиной возникновения заряда коллоидных частиц вначале считали переход электронов из одной фазы в другую при контакте двух фаз. Однако если бы эта точка зрения была правильной, то при электрофорезе должно было бы соблюдаться известное правило Кёна, согласно. которому тела с большей диэлектрической проницаемостью должны заряжаться положительно, а с меньшей — отрицательно, поскольку первые обычно являются донорами, а вторые — акцепторами электронов. для некоторых коллоидных систем, например для гидрозолей серы или эмульсий масла в воде, это правило как будто соблюдается, Однако для большого класса коллоидных систем, а именно для коллоидных растворов металлов и их окислов в воде, оно оказалось совершенно неприемлемым. Частицы металлов, обладающих бесконечно большой диэлектрической проницаемостью, как правило, несут отрицательный заряд, тогда как вода, имеющая по сравнению с ними небольшую диэлектрическую проницаемость, оказывается заряженной положительно. Кроме того, опыт показал, что знак заряда коллоидной частицы может меняться на обратный под действием весьма небольших количеств некоторых электролитов, не влияющих сколько-нибудь заметно на диэлектрическую проницаемость среды. Эти наблюдения показали несостоятельность теории, связывающей возникновение заряда с контактом двух фаз.

С современной точки зрения заряд на коллоидных частицах лиозолей, проявляющийся при электрофорезе, обусловлен наличием на их поверхности двойного электрического слоя из ионов, возникающего либо в результате избирательной адсорбции одного из ионов электролита, находящегося в растворе, либо за счет ионизации поверхностных молекул веществ. Правильность такой точки зрения подтверждают опыты, показавшие, что электрокинетические явления не наблюдаются или почти не наблюдаются в жидких средах с очень малой диэлектрической проницаемостью, в которых не происходит заметной диссоциации электролитов. К таким жидкостям относятся хлороформ, петролейный эфир, сероуглерод. В то же время электрокинетические явления наблюдаются в нитробензоле в таких слабо полярных жидкостях, как ацетон, этиловый и метиловый спирты, и в особенности — в воде.

При действии электрического поля на частицы, несущие двойной электрический слой, происходит явление, напоминающее электролиз. Если дисперсная фаза заряжена отрицательно, коллоидные частицы вместе с адсорбированными на них отрицательными потенциалопределяющими ионами движутся к аноду, а положительно заряженные противоионы — к катоду. Если дисперсная фаза заряжена положительно, направление движения частиц и ионов меняется на обратное. Следует отметить, что к электроду, имеющему заряд, одноименный с заряженными частицами, движется только часть противоионов. Другая часть противоионов, находящихся весьма близко от поверхности дисперсной фазы, под действием сравнительно

значительных электрических и адсорбционных сил оказывается связанной с частицами и вынуждена двигаться вместе с ними. Явление электрофореза можно пояснить схемой,

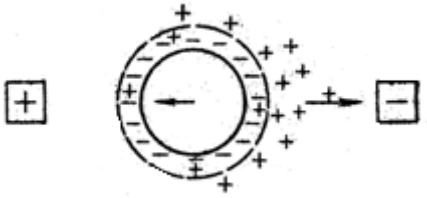


Рисунок 27 – Схема движения коллоидной частицы и противоионов при электрофорезе

Электрофорез надо рассматривать не как простой перенос заряженных частиц и противоионов к соответствующим электродам, а как перенос, сопровождающийся постоянным взаимным обменом между противоионами соседних коллоидных частиц. Изложенному представлению о существе электрофореза, казалось бы, противоречат сделанные ранее наблюдения об односторонности этого явления, т е наблюдения, показавшие, что при электрофорезе переносится только коллоидное вещество, но нет - переноса ионов. Однако для образования на частицах двойного электрического слоя требуется, ничтожно малое количество электролита которое очень трудно определить количественно.

Аналогичное объяснение имеет и явление электроосмоса. Двойной электрический слой в этом случае образуется на внутренней поверхности капилляров пористого тела либо в результате избирательной адсорбции одного из ионов электролита, присутствующего в жидкости, заполняющей капилляр, либо вследствие ионизации молекул вещество, из которого состоят стенки капилляра, либо, наконец, в результате адсорбции на поверхности капилляра ионов ОН- или Н+ всегда присутствующих в воде.

На рис. УП, б изображен двойной электрический слой, образовавшийся в капилляре, причем условно принято, что потенциалопределяющие ионы заряжены отрицательно, а противоионы — положительно.

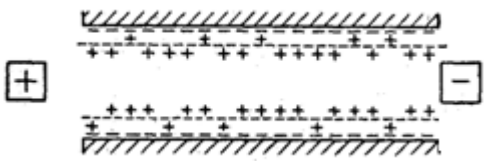


Рисунок 28 – Схема движения дисперсионной среды и противоионов при электроосмосе

При наложении на капилляр электрического поля путем введения в сосуды, которые он соединяет, электродов слой противоионов будет смещаться параллельно неподвижному слою потенциалопределяющих ионов к катоду, что вызовет и перемещение к катоду всей жидкости, заполняющей капилляр, под действием сил трения и молекулярного сцепления. Освободившиеся места противоионов немедленно занимают катионы, находящиеся в объеме жидкости, заполняющей капилляр, а соответствующие этим катионам ионы направляются к аноду

Рассмотрим элементарную теорию электрокинетических явлений и применяемые на практике методы определения электрофоретической подвижности и скорости электроосмотического переноса более подробно, поскольку эти величины позволяют вычислить весьма важную характеристику коллоидных систем — ζ-потенциал.

Квинке объяснял электрокинетические явления возникновением у межфазной границы двойного электрического слоя. Гельмгольц развил идеи Квинке и попытался количественно подойти к объяснению электрокинетических явлений. При рассмотрении электрокинетических явлений Гельмгольц исходил из следующих положений.

1 Электрические заряды поверхностей жидкости и твердой фазы противоположны по знаку и расположены параллельно друг другу, в результате чего образуется двойной электрический слой.

2 Толщина двойного электрического слоя имеет размеры близкие к молекулярным.

3. При электрокинетических явлениях слой жидкости, непосредственно прилегающий к поверхности твердой фазы, остается неподвижным, тогда как остальная жидкость, находящаяся

вблизи этой поверхности, подвижна и к ней приложим закон трения, применяёмый к нормальным жидкостям.

4. Течение жидкости в двойном электрическом слое при электрокинетических явлениях происходит ламинарно и выражается обычными гидродинамическими уравнениями.

5. Двойной электрический слой можно рассматривать как плоскопараллельный конденсатор.

6. Распределение зарядов в двойном слое не зависит от напряженности прилагаемого электрического поля, и внешняя разность потенциалов просто накладывается на поле двойного электрического слоя.

7. Твердая фаза является диэлектриком, жидкость же проводит электрический ток.

Исходя из этих положений, выведем уравнение, связывающее ζ-потенциал со скоростью электрофореза или электроосмотического переноса. Для этого представим себе у твердой поверхности двойной электрический слой, находящийся под действием разности электрических потенциалов, приложенной тангенциально к межфазной границе.

В зависимости от того, передвигается ли жидкость относительно неподвижной твердой стенки или передвигаются частицы в жидкости, наблюдается либо потенциал течения либо потенциал Дорна.

$\zeta=4\pi\delta\sigma/\varepsilon$

δ – толщина ДЭС, σ – заряд на единицу поверхности

Скорость перемещения фаз относительно друг друга как в электрофоретическом (движение частиц ДФ), так и в электроосмотическом (движение жидкости) процессах и величина **ζ** -потенциала связаны **уравнением Гельмгольца - Смолуховского**:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta U}{\varepsilon H},$$ где

η- вязкость среды; U- линейная скорость перемещения частиц; ε - относительная диэлектрическая проницаемость среды; H - напряженность поля ( H = dE/dl - градиент потенциала).

Электрокинетический потенциал при электроосмосе определяется следующей формой уравнения Гельмгольца - Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\eta\chi\upsilon}{\varepsilon_0\varepsilon I}.$$

Явление, обратное электроосмосу — потенциал течения, или протекания состоит в том, что при продавливании дисперсионной среды через пористую мембрану на ее концах появляется разность потенциалов.

Движущаяся жидкость, увлекая за собой ионы диффузного слоя (противоионы), оказывается носителем конвекционного поверхностного электрического тока, называемого током течения. Вследствие переноса зарядов по капилляру на его концах возникает разность потенциалов, которая в свою очередь вызывает встречный объемный поток ионов противоположного знака по всему капилляру. После установления стационарного состояния потоки ионов станут равными, а разность потенциалов примет постоянное значение, равное потенциалу течения ***U.*** Потенциал течения пропорционален перепаду давления Δp. Уравнение Гельмгольца — Смолуховского для расчета ζ-потенциала через потенциал течения имеет вид

$$\zeta = \frac{\eta\chi U}{\varepsilon\varepsilon_0\Delta p}$$

Рассматривая потенциал седиментации (эффект Дорна) как явление, обратное электрофорезу, представим себе, что частицы твердой фазы, несущие заряд, осаждаются под действием силы тяжести либо центробежного поля. В процессе осаждения ионы диффузного слоя в силу молекулярного трения отстают от движущейся частицы, т. е. осуществляется поток заряженных частиц. Если в сосуд с осаждающимися в жидкости частицами твердой фазы поместить электроды на разной высоте, то между ними можно измерить разность потенциалов — потенциал седиментации. Этот потенциал пропорционален ζ-потенциалу, а также зависит от параметров системы, определяющих скорость оседания частиц и электропроводности среды.

Явления потенциала течения и седиментации наблюдаются в производствах, в которых осуществляется транспортировка жидкостей, осаждение суспензий и эмульсий при разделении фаз.

## Практическое значение электрокинетических явлений

Электрокинетические явления имеют большое практическое значение. Используя их, можно определять весьма важную характеристику дисперсных систем –с-потенциал, а с помощью электрофореза можно разделять на фракции и характеризовать такие смеси, какими являются природные белки и другие высокомолекулярные электролиты. Электрокинетические явления широко используются не только при научных исследованиях, но и в технике. В частности, электрофорез применяют для нанесения тонкого слоя частиц коллоидных размеров на поверхность проводящего материала. Этим способом получают весьма однородные покрытия, толщину которых легко регулировать. Электроотложение можно проводить в таких средах как спирт, ацетон и других, что исключает выделение газов на электродах даже при большой силе тока и. малой элёктропроводности жидкости. Для нанесения токопроводящих покрытий электрофорез используют при производстве изолированных нагревательных спиралей и активированных катодов для радиоламп, представляющих собой металлическую проволоку, покрытую тонким слоем окисла щелочноземельного металла. Электрофорез применяют также для покрытия металлических деталёй каучуком путем отложения на их поверхности частиц каучука, содержащихся в латексах (водных дисперсиях каучука). В этом процессе отрицательно заряженные частицы латекса движутся к аноду, которым служит подлежащий покрытию предмет, и осаждаются на нем, образуя более или менее толстую пленку. В латекс предварительно можно вводить усиливающие каучук наполнители и вулканизирующиё агенты. Благодаря этому на деталях получают резиновые покрытия, обладающие высоким качеством. Электрофорез используется в медицине, в биологии при выявлении биохимической и физиологической роли различных высокомолекулярных соединений. Этот метод используется также для фракционирования полимеров различной природы и минеральных дисперсий. Практическое применение, электроосмоса ограничено из-за большого расхода электроэнергии. Тем не менее, это явление используется ля удаления влаги при осушке различных объектов, для пропитки материалов различными веществами.

# Устойчивость дисперсных систем

## Виды свободнодисперсных систем

В свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы могут свободно перемещаться по всему объему дисперсионной среды. Это общее свойство позволяет оценивать некоторые происходящие в таких системах явления с общих позиций. В данном разделе рассматриваются в основном разбавленные системы, в которых движение частиц не осложнено их агрегацией. При этом условии для всех свободнодисперсных систем характерны общие закономерности седиментации, электрокинетических и молекулярно-кинетических свойств. Некоторые различия, не столько качественные, сколько количественные, имеют системы с жидкой и газообразной дисперсионными средами. Они в основном обусловлены меньшими вязкостью и плотностью газа по сравнению с жидкостью (для газа вязкость меньше в 50 раз, а плотность в 100 и более раз) и более сильным взаимодействием жидкости с дисперсной фазой (сольватация). Увеличение дисперсности и концентрации дисперсной фазы может приводить к существенным различиям в некоторых свойствах систем, что дает основание для их классификации по этим признакам. Свободнодисперсные системы делят на аэрозоли, порошки, лиозоли, суспензии, эмульсии и пены.

**Аэрозоли** — дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой. По методам получения они подразделяются на диспергационные, образующиеся при измельчении и распылении веществ, и на конденсационные, получаемые конденсацией из пересыщенных паров и в результате реакций, протекающих в газовой фазе. По агрегатному состоянию и размерам частиц дисперсной фазы аэрозоли делят на туманы — системы с жидкой дисперсной фазой (размер частиц 10 - 0,1 мкм), пыли — системы с твердыми частицами размером больше 10 мкм и дымы, размеры твердых частиц которых. находятся в пределах 10 - 0,001 мкм. Туманы имеют частицы правильной сферической формы (результат самопроизвольного уменьшения поверхности жидкости), тогда как пыли и дымы держат твердые частицы самой разнообразной формы. К типичным аэрозолям относятся: туман размер частиц — 0,5 мкм; топочный дым — 0,1 - 100 мкм; дождевые облака — 10 - 100 мкм. Частицы высокодисперсных аэрозолей участвуют в молекулярно-кинетическом. движении газообразной дисперсионной среды.

**Порошки** можно рассматривать как осажденные аэрозоли. Однако частицы в них могут быть более крупными и достигать в диаметре до 1 - 2 мм. В зависимости от размеров частиц для порошков приняты разные названия. Например, в почвоведении пользуют названия песок (диаметр частиц 0,2 - 0,002 см), пыль (20 - 2 мкм). Более мелкие порошки иногда называют пудрой. размер частиц промышленных порошков определяется их целевым назначением и часто является одним из основных показателей качества продукта. Например, дисперсность и распределение частиц по размерам в цементных порошках сильно влияет на механическую прочность изделия. Качество муки повышается с увеличением тонины помола. Многие важнейшие свойства композиционных материалов зависят от дисперсности наполнителей. По форме частицы в порошках подразделяют на равноосные, приблизительно одинаковые размеры по трем осям, волокнистые, длина которых значительно больше других размеров, и плоские, длина и ширина которых значительно больше толщины. Частицы порошка всегда находятся в контакте. Хотя общая поверхность контакта частиц в порошках очень мала, эта особенность определяет важнейшие технологические характеристики порошков. например, текучесть. Текучесть определяют по скорости Вытекания порошка через калиброванное отверстие диаметром 5 - 4,0 мм. Текучесть порошка зависит от плотности, размера и частиц, состояния их поверхности, влажности и других свойств. Повышение дисперсности приводит к уменьшению текучести вследствие роста общей поверхности контакта. Увеличение влажности также снижает текучесть порошков.

**Суспензии** — системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. Суспензии имеют ряд общих свойств с порошками; эти системы подобны по дисперсности. Если порошок поместить в жидкость и перемешать, то получится суспензия, а при высушивании суспензии она снова превращается в порошок. Концентрированные суспензии называют пастами, пульпами, шламами, шликерами. В химической промышленности с суспензиями имеют дело при осаждении солей, их растворении, при выщелачивании, фильтрации. Суспензию образует катализатор, если реакция проходит в жидкой фазе. Суспензиями являются глинистые и известковые растворы, красители, краски и др. В зависимости от дисперсности твердой фазы суспензии подразделяют на грубые (диаметр частиц более 100 мкм), тонкие (от 100 до 0,5 мкм) и мути (от 0,5 мкм до 100 нм). Иногда в эту классификацию включают золи (коллоидные растворы)

с размерами частиц менее 100 нм, хотя по ряду специфических признаков представляют качественно отличающийся вид дисперсных систем.

**Лиозоли** часто называют истинно коллоидными системами. Размеры частиц дисперсной фазы в них не превышают 100 нм. Основное качественное отличие лиозолей от микрогетерогенных систем состоит в том, что частицы золей участвуют в молекулярно-кинетическом движении и благодаря этому обладают многими свойствами истинных растворов. Лиозоли делят на дисперсионные, ассоциативные и макромолекулярные. Дисперсионные получают методами конденсации, либо диспергирования, ассоциативные образуются обратимо при ассоциации молекул в растворах (обычно молекул ПАВ), макромолекулярные являются растворами высокомолекулярных веществ. Лиозоли второй и третьей группы образуются самопроизвольно, как и истинные растворы.

**Эмульсии** — это дисперсные системы, образованные двумя несмешивающимися жидкостями. Их получают как конденсационными, так и диспергационными методами. На практике чаще используют диспергирование. Как и суспензии, эмульсии обычно подразделяют по размерам частиц и концентрациям дисперсной фазы. Дисперсность эмульсий может изменяться в широких пределах вплоть до истинно коллоидной (диаметр частиц менее 100 нм). Большинство эмульсий принадлежит к микрогетерогенным системам (размер частиц 100 нм), и их частицы хорошо просматриваются в обычном микроскопе. Для эмульсий характерна коалесценция капель, т. е. их самопроизвольное слияние. Чтобы получить высокодисперсные и устойчивые эмульсий, в систему добавляют стабилизаторы, называемые в данном случае эмульгаторами. Для того чтобы различать, какая из жидкостей эмульсии диспергирована, а какая является дисперсионной средой, принято полярную жидкость условно называть «водой», а неполярную — «маслом». В соответствии с этим эмульсии делят на два типа: прямые — «масло в воде» (м/в) и обратные — «вода в масле» (в/м). Тип эмульсии определяют по свойствам дисперсионной среды. Например, прямые эмульсии (м/в) смешиваются с водой (с полярными жидкостями), имеют большую электропроводность, плохо смачивают гидрофобную поверхность. Противоположными свойствами обладают обратные эмульсии (в/м). В зависимости от концентрации дисперсной фазы эмульсии делят на разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные. Разбавленные эмульсии, имёющие концентрацию дисперсной фазы до 0,1% (об.), отличаются высокой дисперсностью (размер капель может быть менее 100 нм). Концентрация дисперсной фазы в. концентрированных эмульсиях не превышает 74% (об.). Эта максимальная концентрация соответствует плотной упаковке сферических капель одинакового размера при отсутствии их деформирования. В концентрированных эмульсиях капли постоянно находятся в контакте, и поэтому они устойчивы только в присутствии эмульгатора. Если концентрация дисперсной фазы превышает 74%, то эмульсию называют высококонцентрированной. В таких эмульсиях движение капель почти отсутствует, они существенно деформированы, а дисперсионная среда приобретает вид тонких прослоек — эмульсионных пленок.

**Пены и газовые эмульсии** — свободнодисперсные системы, состоящие из газообразной дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды. Газовые эмульсии — это разбавленные системы с малым содержанием пузырьков в жидкости. Они сравнительно быстро расслаиваются: благодаря значительно меньшей плотности газовых пузырьков по сравнению с жидкостью они всплывают на поверхность, где, концентрируясь, образуют пену. Пены — концентрированные дисперсные системы типа Г/Ж — имеют значительно большее распространение и значение, чем газовые эмульсии. Они могут быть получены как диспергационными, так и конденсационными методами. Пена получается при барботаже газа в жидкость из узкого отверстия — струя газа разрывается, образуя пузырьки. Пена образуется и при механическом пёремешивании газа с жидкостью. Это можно наблюдать при флотации, стирке и других процессах. Примерами конденсационного метода являются образование пены при пользовании пенным огнетушителем, в газированных напитках, насыщенных CO2. В этих системах пузыри газов образуются в виде новой фазы в результате химической реакции или выделения растворенного газа при повышении температуры или уменьшении давления. Устойчивость пен, как и эмульсий, обеспечивается с помощью стабилизаторов, в качестве которых применяются ПАВ. В пене пузырьки газа плотно прижаты друг к другу. Их размеры могут значительно превышать размеры частиц суспензий и эмульсий. Пены характеризуются очень большой полидисперсностью. Пузырьки газа в пенах разделены пенными пленками, которые вначале имеют значительную толщину. Со временем жидкость под действием силы тяжести и капиллярного давления оттекает из пленок в утолщения, находящиеся в

местах контакта нескольких пузырьков, и пенные пленки утончаются. Этот процесс идет быстрее в верхних пузырьках, и поэтому с них начинается разрушение пены.

## Молекулярно-кинетические и реологические свойства дисперсных систем

К молекулярно-кинетическим свойствам относятся броуновское движение, диффузия, седиментация, к реологическим - вязкость.

## Броуновское движение и диффузия в коллоидных системах

Если частицы дисперсной фазы достаточно малы, как это имеет место в ультрамикрогетерогенных (коллоидных) системах, то обнаруживается их участие в тепловом движении. Оно проявляется в виде непрерывного самопроизвольного хаотического перемещения частиц, иначе называемого **броуновским движением** (по имени открывшего его в 1827 г. английского ботаника Р. Броуна (Брауна)). Броуновское движение наблюдается в системах с жидкой и газовой средой, где оно является причиной диффузии.

Движение частиц, названное его именем, Р. Браун обнаружил при рассматривании с помощью микроскопа спор папоротника и цветочной пыльцы, взвешенных в воде. Предположение о том, что причиной его является способность к движению живых объектов, вскоре пришлось оставить, так как мельчайшие частицы мрамора и других неживых материалов вели себя подобным же образом. Очень мелкие частицы при этом перемещаются на расстояния, во много раз превышающие их собственные размеры, более крупные частицы находятся в состоянии постоянного колебания (дрожания) около положения равновесия. Дрожание и перемещение частиц ускоряется с повышением температуры и не связано с какими-либо внешними механическими воздействиями. Долгое время природа броуновского движения оставалась непонятной, пока в 1904 г. М. Смолуховский не объяснил её на основе атомно-молекулярного учения.

Причиной броуновского движения является то, что молекулы среды (жидкости или газа) сталкиваются с частицей дисперсной фазы, в результате чего она испытывает огромное число одновременных ударов со всех сторон. Если частица имеет по сравнению с молекулами большие размеры, то число этих ударов так велико, что по законам статистики результирующий импульс оказывается равным нулю, и такая частица не будет двигаться, чему способствует также её значительная инертность. В случае малых частиц ультрамикрогетерогенных систем вероятность неравномерного распределения импульсов, получаемых с разных сторон, увеличивается. В результате в зависимости от размеров и конфигурации частица приобретает колебательное, вращательное или поступательное движение. Таким образом, броуновское движение явилось первым экспериментальным подтверждением существования молекул и справедливости атомно-молекулярного учения.

Броуновское движение является главной движущей силой перемещения коллоидных частиц при диффузии.

Количественной характеристикой броуновского движения принято считать **средний сдвиг** $\Delta x$ частицы за время $t$, т. е. наблюдаемую проекцию отрезка прямой, соединяющей начальную точку движения (при $t = 0$), с положением частицы в момент **t**, на горизонтальную плоскость (рис. 29).

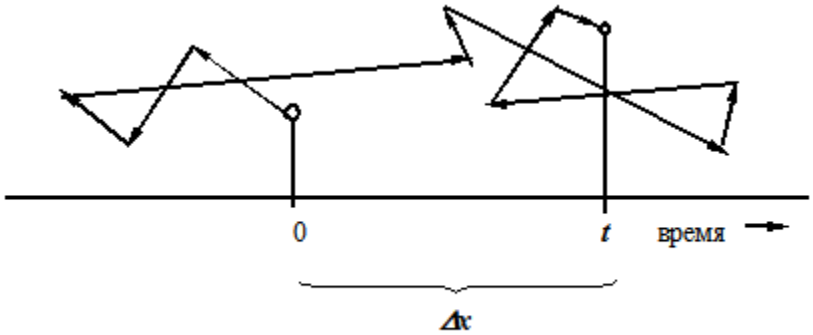



Рисунок 29 – Средний сдвиг частицы при броуновском движении

Поскольку перемещение каждой частицы случайно, среднее арифметическое смещение всех частиц при достаточно большом их числе оказывается равным нулю (в отсутствие направленного потока жидкости или градиента концентрации дисперсной фазы). Однако частицы движутся, и каждая из них уходит от исходного положения. Поэтому при изучении диффузии производится усреднение таким образом, чтобы смещения в различных направлениях не вычитались, а складывались. А именно, усредняются квадраты проекций смещения. При этом получается предложенная А. Эйнштейном величина, называемая средним квадратичным сдвигом $\Delta x^2$. В отличие от реального пути частицы, изменяющего направление до $\approx 10^{20}$ раз в секунду, усреднённая величина $\Delta x^2$ может быть точно вычислена на основании законов статистики. Для сферической частицы с радиусом $r$ она прямо пропорциональна абсолютной температуре $T$ и времени наблюдения $t$ и обратно пропорциональна коэффициенту Стокса гидродинамического (вязкого) сопротивления среды $B = 6\pi\eta r$:

$$\Delta x^2 = K\frac{Tt}{6\pi\eta r},$$

где $K$ – коэффициент пропорциональности, в соответствии с теорией Эйнштейна равный

$$K = \frac{2R}{N_A} = 2k$$

($k$ – константа Больцмана). Отсюда получаем уравнение **Эйнштейна – Смолуховского** для величины среднего квадратичного сдвига

$$\Delta x^2 = \frac{2RTt}{6\pi\eta r N_A} = 2Dt$$

или для среднего сдвига

$$\Delta x = \sqrt{2Dt}.$$

где $D$ – коэффициент диффузии частиц данного вещества в данной среде.

Физический смысл коэффициента диффузии можно выяснить из рассмотрения **первого закона А. Фика** (1855 г.) для диффузии, согласно которому

$$j_{диф} = \frac{dm}{dt} = -D\frac{dC}{dx}S,$$

где $j_{диф}$ – поток диффузии, равный количеству $dm$ вещества, проходящему за время $dt$ через площадь сечения $S$, перпендикулярного направлению диффузии; $dC/dx$ – градиент концентрации, $D$ – коэффициент диффузии. Знак “минус" показывает, что диффузия направлена в сторону, противоположную градиенту концентрации.

**Коэффициент диффузии** – важнейшая характеристика процесса диффузии. Из уравнения Фика следует, что по физическому смыслу он представляет собой количество вещества, диффундирующего за единицу времени через единичную площадь сечения при градиенте концентрации, равном единице. Размерность $D$ в системе СИ – $м^2/с$. Значение коэффициента диффузии зависит только от размеров диффундирующих частиц, вязкости среды и температуры.

А. Эйнштейном было выведено уравнение для расчёта коэффициента $D$:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

где $k$ – константа Больцмана, $k = R/N_A$.

Уравнения Эйнштейна и Эйнштейна – Смолуховского получены на основании предположения о тепловой природе броуновского движения. Поэтому сами они не могут служить доказательством правильности такого предположения, но помогают подтвердить его экспериментально. Справедливость закона Эйнштейна – Смолуховского для лиозолей была подтверждена Т. Сведбергом (1909), который с помощью ультрамикроскопа непосредственно измерял средний сдвиг частиц коллоидного золота в зависимости от времени и вязкости среды. Несколько позднее Ж. Перрен (1910) использовал закон Эйнштейна – Смолуховского для первого экспериментального определения числа Авогадро при изучении броуновского движения

коллоидных частиц гуммигута в воде. Полученное им значение находилось в хорошем соответствии с теоретически вычисленными другими методами значениями числа Авогадро.

## Седиментация и седиментационная устойчивость

**Седиментация** – это направленное движение частиц (оседание или всплывание) в поле действия гравитационных или центробежных сил. Скорость седиментации зависит от массы, размера и формы частиц, вязкости и плотности среды, а также от ускорения силы тяжести и действующих на частицы центробежных сил. В гравитационном поле седиментируют частицы грубодисперсных систем, в поле центробежных сил возможны седиментация коллоидных частиц и макромолекул высокомолекулярных веществ. Седиментации противостоит диффузия – стремление к равномерному распределению частиц по высоте вследствие броуновского движения. Если между этими процессами устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие, то это означает, что дисперсная система сохраняет **седиментационную устойчивость.**

Направление седиментации определяется разностью плотностей вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды. Если частицы дисперсной фазы более плотные, чем дисперсионная среда, то происходит оседание или **прямая седиментация**. Если же имеет место обратное соотношение плотностей, то происходит всплывание частиц или **обратная седиментация**.

## Закономерности седиментации в гравитационном поле.

Седиментация наблюдается в свободнодисперсных микрогетерогенных системах, из которых наиболее широко распространены такие, как суспензии, эмульсии, аэрозоли.

На каждую частицу в системе действуют сила тяжести и сила вязкого сопротивления среды. Сила тяжести в соответствии с законом Ньютона равна

$$F_g = mg$$

или с учётом выталкивающей силы Архимеда

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

где $m$ и $r$ – соответственно масса и радиус частицы, $\rho$ и $\rho_0$ – плотности соответственно частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды, $g$ – ускорение силы тяжести.

Сила вязкого сопротивления среды определяется законом Стокса и равна

$$F_\eta = 6\pi\eta r v\ ,$$

где $\eta$ – вязкость дисперсионной среды, $r$ – радиус частицы; $v$ – скорость её движения.

После некоторого начального промежутка времени, когда седиментирующая частица движется с ускорением, эти две силы уравновешивают друг друга и движение частицы становится равномерным. При этом

$F_g = F_\eta$

и, следовательно

$4/3\ \pi r^3(\rho - \rho_0)\ g = 6\pi\eta r v$ ,

откуда получаем **уравнение Стокса** для скорости седиментации:

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

Если $\rho > \rho_0$, то происходит оседание частицы, если же $\rho < \rho_0$, то – всплывание, т. е. обратная седиментация, характерная для газовых и большинства жидкостных эмульсий. При условии $\rho = \rho_0$ числитель уравнения Стокса обращается в нуль, и в соответствии с этим седиментация не будет происходить. Таким образом, равенство или близость значений плотностей вещества частиц и дисперсионной среды является одним из факторов седиментационной устойчивости дисперсных систем. Другим важным фактором устойчивости является степень дисперсности частиц. Из уравнения Стокса следует, что скорость седиментации будет уменьшаться пропорционально квадрату их радиуса, т. е. чем больше степень дисперсности, тем больше и седиментационная устойчивость. Третьим фактором, влияющим на устойчивость систем, является вязкость дисперсионной среды. Так как величина $\eta$ стоит в знаменателе уравнения Стокса, скорость седиментации будет замедляться в средах с повышенной вязкостью, т. е. чем больше вязкость среды, тем больше седиментационная устойчивость дисперсной системы.

В связи с этим системы с газовой дисперсионной средой – аэрозоли, пыли, туманы, - являются в высокой степени седиментационно неустойчивыми из-за малой плотности и вязкости воздушной среды. Наоборот, системы с твёрдой средой, обладающей бесконечно большой вязкостью, являются совершенно устойчивыми седиментационно, так как оседание и вообще любое перемещение частиц дисперсной фазы в них отсутствует.

Отношение скорости седиментации к ускорению силы тяжести называется константой седиментации $S_{сед}$:

$$S_{сед} = \frac{v}{g} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta}.$$

Размерность константы седиментации в системе СИ – с. Для большинства дисперсных систем, являющихся объектами изучения коллоидной химии, она имеет очень малые значения, поэтому в качестве единицы ***S***сед выбран сведберг (Сб), равный $10^{-13}$ с. Используются также и кратные величины – мегасведберг (МСб = $10^6$ Сб), гигасведберг (ГСб = $10^9$ Сб). Возможно представление ***S***сед и непосредственно в секундах.

## Седиментация в центробежном поле

В высокодисперсных суспензиях скорость седиментации очень мала. Кроме того, даже незначительные сотрясения и вибрация, а также неравномерность температуры приводят к тому, что уже осевшие частицы вновь поднимаются в объём суспензии. В коллоидных растворах броуновское движение и обусловленная им диффузия вообще препятствуют седиментации. Для того чтобы можно было проводить седиментационный анализ подобных систем, А. В. Думанским (1912 г.) было предложено использовать центробежное поле центрифуги. Однако обычные центрифуги со сравнительно малой частотой вращения не позволили получить заметного преимущества по сравнению с оседанием в гравитационном поле. Наблюдать и изучать седиментацию высокодисперсных систем удалось только после того, как Т. Сведберг сконструировал ультрацентрифугу, скорость вращения ротора которой достигает нескольких тысяч оборотов в секунду. Такая скорость позволяет получать ускорения до 105 – 106 g.

На частицу с относительной массой mот (с учётом плотности среды ρ0 mот = m – Vρ0), оседающую в центробежном поле ультрацентрифуги, действует центробежная сила Fц:

$$F_ц = m_{от}\varpi^2 x$$

где ω -- угловая скорость вращения ротора (рад/с), x – расстояние частицы от центра ротора (радиус траектории).

При оседании частицы её расстояние от центра вращения x увеличивается, из-за чего центробежная сила непрерывно возрастает, хотя угловая скорость остаётся постоянной. Чтобы учесть это изменение. следует выражение для силы трения, уравновешивающей центробежную силу, записать в виде

$$F_{тр} = B\frac{dx}{dt},$$

где dx/dt – изменение расстояния от центра ротора до частицы во времени.

(Это выражение будет справедливо только в том случае, когда центробежная сила намного превышает силу тяжести, что обычно и имеет место при использовании ультрацентрифуги). При установившемся равновесии

$$F_ц = F_{тр} \quad \text{и, значит,} \quad m_{от}\varpi^2 x = B\frac{dx}{dt}.$$

Разделяя переменные в этом уравнении и интегрируя его в пределах от x0 до x и от t = 0 до t

$$\int_{x_0}^{x}\frac{dx}{x} = \frac{m_{от}\varpi^2}{B}\int_0^t dt,$$

получим

$$\ln\frac{x}{x_0}=\frac{m_{от}\varpi^2 e}{B}$$

или, так как $B=6\pi\eta r$,

$$\ln\frac{x}{x_0}=\frac{2r^2(\rho-\rho_0)\varpi^2 t}{9\eta}$$

.

Константа седиментации в этом случае будет равна

$$S_{сед}=\frac{m_{от}}{B}=\frac{1}{\varpi^2 t}\ln\frac{x}{x_0}$$

.

## Седиментационный анализ

Седиментационный анализ – это совокупность методов определения размеров частиц в дисперсных системах по скорости седиментации. При оседании в гравитационном поле можно определить размеры частиц микрогетерогенных систем, а при оседании в центробежном поле ультрацентрифуги - частиц коллоидных систем или даже размеры макромолекул в растворах высокомолекулярных веществ.. В химической технологии, а также в фармации этот вид анализа применяется для определения размеров частиц суспензий, эмульсий, порошков и др. В медицине в диагностических целях широко используется такая разновидность его, как определение скорости оседания эритроцитов (СОЭ).

При седиментационном анализе измеряется скорость накопления осадка во времени или другие пропорциональные ей величины. В гравитационном поле он проводится с помощью **седиментометров** различных конструкций. Ниже описано принципиальное устройство некоторых, наиболее употребительных из них.

Наиболее простой седиментометр представляет собой узкий стеклянный сосуд – цилиндр, пробирку или градуированную стеклянную трубку (например, микропипетку с закрытым для предотвращения выливания содержимого выходным отверстием). Скорость накопления осадка измеряется или по увеличению во времени высоты его слоя, или по увеличению свободной от частиц области суспензии в верхней части сосуда, т. е. по её осветлению. При исследовании эмульсий осветляться будет нижний, прилегающий ко дну слой жидкости. Такие седиментометры дают очень приблизительные результаты и к тому же они пригодны для исследования преимущественно монодисперсных систем.

Для более точных измерений используют и более сложные по конструкции седиментометры. Один из них, **седиментометр Н. А. Фигуровского**, представляет собой тонкую упругую стеклянную нить, одним концом закреплённую в штативе. К свободному концу на тончайшей нити или на волосе подвешивается лёгкая чашечка, изготовленная, например, из алюминиевой фольги.. Эта чашечка погружается в высокий цилиндр с исследуемой суспензией так, чтобы она находилась почти у дна. Частицы суспензии, оседая на чашечку, заставляют прогибаться стеклянную нить. Для измерения высоты прогиба нити служит вертикальная шкала, помещённая сзади неё. При достаточно упругой нити высота её прогиба прямо пропорциональна массе осевших на чашечку частиц. Измерения проводятся следующим образом. В хорошо перемешанную суспензию опускается чашечка седиментометра и в этот момент начинается отсчёт времени. Через определённые промежутки времени измеряется и записывается высота, на которую опустился свободный конец стеклянной нити. Измерения производятся до тех пор, пока не закончится оседание частиц, о чём можно заключить по получению трёх одинаковых отсчётов по шкале подряд.

**Седиментометр С. Одена**– это усовершенствованный вариант седиментометра Фигуровского. Вместо гибкой стеклянной нити чашечка в нём подвешивается к коромыслу торсионных весов, что позволяет контролировать во времени непосредственно массу оседающих частиц.

**Седиментометр Вигнера** представляет собой U-образную трубку, одно колено которой широкое, а другое – узкое, в виде градуированного капилляра. В широкое колено помещается исследуемая суспензия, а в узкий капилляр – чистая дисперсионная среда (вода в случае гидросуспензий). Накапливающийся на дне широкого колена осадок заставляет подниматься

уровень жидкости в капилляре, высота которого и измеряется через определённые интервалы времени.

Решая уравнение Стокса относительно радиуса частицы, получим:

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

Отсюда следует, что, экспериментально измеряя скорость седиментации ***v*** и зная величины $\eta$, $\rho$ и $\rho_0$, легко рассчитать радиус частицы.

Уравнение Стокса справедливо, если частицы дисперсной фазы осаждаются независимо друг от друга, что может быть только в разбавленных системах. При столкновениях частиц осаждение обычно замедляется. Кроме того, оседание частиц в концентрированных системах заметно тормозится встречным потоком жидкости, поднимающейся со дна сосуда. Вносит искажения в седиментацию и неправильная форма частиц. В этом случае радиус, рассчитанный по уравнению Стокса, будет являться так называемым **эквивалентным радиусом**, равным радиусу сферической частицы, которая оседает с той же скоростью, что и данная реальная частица.

Зависимость скорости накопления осадка от времени, полученная с помощью седиментометра, изображается графически в виде **седиментационной кривой**. Анализ седиментационной кривой позволяет получать информацию о размерах частиц дисперсной фазы и о фракционном составе суспензии, эмульсии или порошка (который при смешивании с водой или другой жидкостью образует суспензию). Реальные суспензии полидисперсны и в них частицы с различными размерами оседают с различными скоростями. Седиментометр же регистрирует суммарную массу оседающих частиц всех размеров. Чтобы разобраться в принципе седиментационного анализа, предложенного С. Оденом, рассмотрим сначала седиментацию монодисперсной суспензии.

Она графически отображается в виде седиментационной кривой, показанной на рис. 30. Она представляет собой зависимость массы ***m*** накапливающегося осадка от времени ***t.***

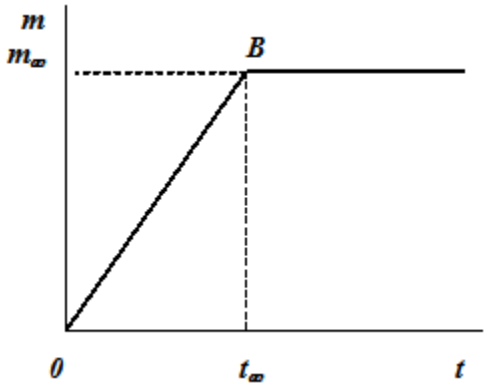



Рисунок 30 – Седиментационная кривая монодисперсной суспензии

Если $m_\infty$ - общая масса дисперсной фазы, ***h*** – первоначальная высота столба суспензии, то $m_\infty / h$ – масса дисперсной фазы в объёме, приходящемся на единицу длины столба суспензии. При скорости осаждения частиц ***v*** в течение произвольного времени $t < t_\infty$ вещество осядет из столба высотой ***vt***, а масса осадка, накопившаяся за это время, выразится уравнением

$$m = \frac{m_\infty}{h} vt$$

Так как величины $m_\infty$, ***h*** и ***v*** постоянны, то масса частиц, осевших из монодисперсной суспензии, прямо пропорциональна времени седиментации, что и отражается линейным участком ОВ на рис. 7.2. Подставляя значение скорости оседания из уравнения Стокса, получим

$$m = \frac{2r^2 m_\infty (\rho - \rho_0) g t}{9h\eta},$$

откуда можно рассчитать радиус частиц

$$r = \sqrt{\frac{9h\eta m}{2m_\infty(\rho - \rho_0)gt}}$$

и удельную поверхность суспензии по массе

$$S_{уд,m} = \frac{3}{r\rho}$$

и по объёму

$$S_{уд,V} = \frac{3}{r}.$$

В отличие от монодисперсных в полидисперсных системах частицы оседают с различными скоростями, поскольку имеют разные размеры. Если система достаточно разбавлена и её частицы движутся независимо друг от друга, можно представить, что в одном объёме одновременно происходит оседание нескольких монодисперсных суспензий. Ход седиментации каждой из них будет выражаться графиками, аналогичными рис. 30. Причём, чем меньше диаметр частиц, тем более пологой будет участок OB и тем больше время полного оседания всех одинаковых частиц.

Седиментационная кривая бидисперсной суспензии (рис. 31) получается геометрическим сложением двух кривых, принадлежащих более крупным и более мелким частицам.

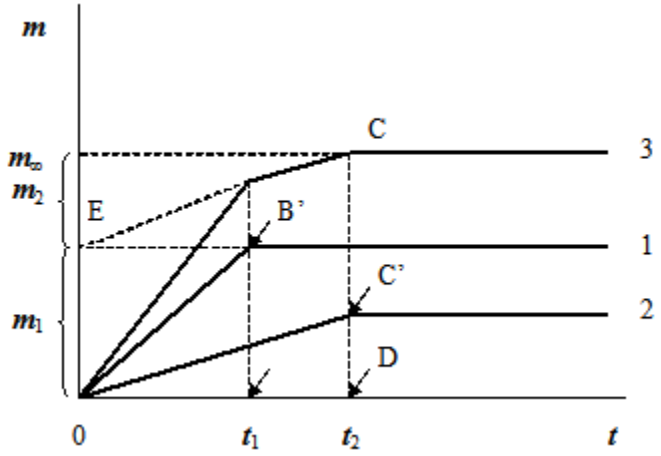



Рисунок 31 – Седиментационная кривая бидисперсной суспензии
1 – кривая для суспензии с крупными частицами;
2 – кривая для суспензии с мелкими частицами
3 – суммарная кривая

Из сравнения рис. 30 и рис. 31 следует, что отрезки FB’ и DC’ соответствуют массам частиц крупной и мелкой фракций, а отрезки DC и 0G – суммарной массе $\boldsymbol{m_\infty}$ осадка, состоящего из крупных и мелких частиц, и образовавшегося после полного оседания суспензии (время $\boldsymbol{t_2}$). Продлим линию BC до пересечения с осью ординат (точка E). Видно, что при этом образуются два отрезка, причём 0E соответствует массе крупных частиц $\boldsymbol{m_1}$ (0E = FB’), а EG - массе мелких частиц $\boldsymbol{m_2}$ (EG = DC’). То есть, исходя из положения излома на суммарной седиментационной кривой, при анализе бидисперсной суспензии можно определить массы частиц каждой фракции, несмотря на то, что они оседают одновременно.

Аналогичная картина будет наблюдаться и при анализе суспензий, содержащих по три, четыре и т. д. фракции частиц. На седиментационной кривой при этом будет проявляться соответственно три, четыре и т. д. излома, по положению которых можно вычислить массу каждой фракции.

В реальных полидисперсных суспензиях имеются частицы всех возможных в данном интервале размеров. Поэтому на седиментационных кривых, получаемых при их анализе, нет изломов, отвечающих оседанию частиц каждого размера, и они представляют собой плавные кривые, аналогичные показанной на рис. 32.

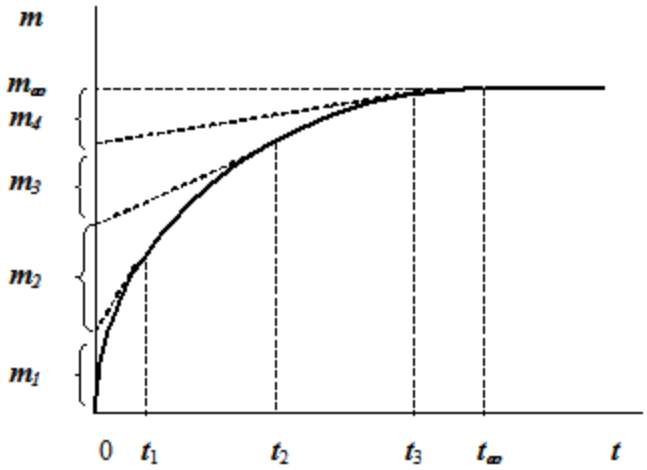



Рисунок 32 – Седиментационная кривая полидисперсной суспензии

Время, после истечения которого прекращается оседание частиц, и при котором кривая становится прямой, параллельной оси абсцисс, обозначено как $t_\infty$. Шкала времени между 0 и $t_\infty$ разделяется исследователем на несколько отрезков, произвольно или в соответствии с заданной методикой исследования (в данном примере – 0 - $t_1$, $t_1$ - $t_2$, $t_2$ - $t_3$, - $t_\infty$). Из точек на седиментационной кривой, отвечающих этим отрезкам, проводятся касательные до пересечения с осью ординат. При этом ось ординат разделяется на отрезки, пропорциональные массе осевших частиц разных размеров. Первыми за время $t_1$ оседают наиболее крупные частицы (их общая масса равна $m_1$, затем за время $t_2$ - более мелкие (с массой $m_2$), за время $t_3$ - ещё более мелкие(с массой $m_3$) и т. д. Суммарная масса всех частиц, осевших на чашку седиментометра, будет равна $m_\infty$. Зная это, можно по соотношению отрезков, отвечающих массам, вычислить процентное содержание частиц каждой фракции в суспензии.

Деля заранее измеренную глубину погружения чашечки (т. е. высоту столба суспензии) на время оседания каждой фракции, получают скорость седиментации частиц, а затем по уравнению Стокса вычисляется радиус частиц. Следует помнить, что при этом получается среднее значение из радиусов частиц, оседающих за каждый выбранный интервал времени. Чтобы вычислить все возможные радиусы частиц, имеющихся в суспензии, следовало бы выбрать бесконечно большое число временных интервалов, провести соответственно бесконечно большое число касательных и выполнить соответственное количество вычислений. На практике такая точность обычно не требуется и вполне достаточно знать, что в исследуемой суспензии имеется какое-то число фракций, содержащих частицы с размерами, лежащими внутри определённого интервала.

Результаты седиментационного анализа можно наглядно представить в виде гистограммы и/или дифференциальной кривой распределения частиц по фракциям (рис. 33).

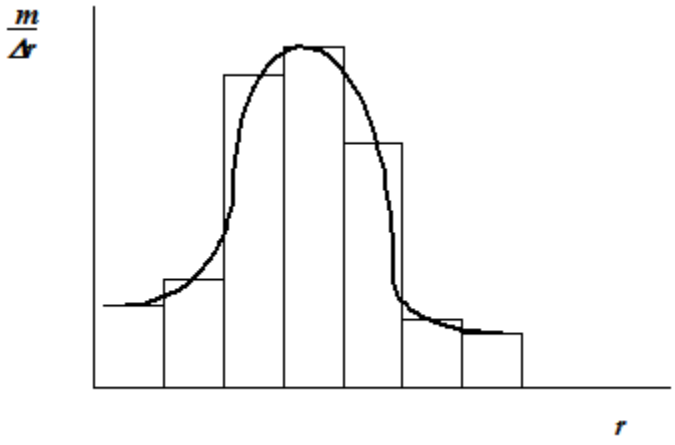



Рисунок 33 – Гистограмма и дифференциальная кривая распределения частиц суспензии по фракциям

# Вязкость дисперсных систем

Вязкость дисперсных систем может колебаться в широких пределах. Причём на неё оказывают влияние как размеры частиц дисперсной фазы, так и их концентрация. Чем меньше размеры частиц, тем в меньшей степени проявляется их влияние на вязкость. Коллоидные растворы обладают вязкостью, мало отличающейся от вязкости чистой дисперсионной среды, тогда как суспензии с такой же концентрацией частиц проявляют заметно бóльшую вязкость. С другой стороны, чем больше концентрация частиц, тем больше вязкость. Так, вязкость паст намного больше, чем вязкость суспензий с такими же размерами частиц.

Основы теории вязкости дисперсных систем были заложены А. Эйнштейном. Он исходил из гидродинамических уравнений для микроскопических твёрдых сферических частиц, которые при сдвиге приобретают дополнительное вращательное движение. Рассеяние энергии при этом является причиной возрастания вязкости. Эйнштейном была установлена связь между вязкостью дисперсной системы $\eta$ и объёмной долей дисперсной фазы $\varphi$. Он исходил из того, что **относительное приращение вязкости (удельная вязкость) прямо пропорционально относительному содержанию дисперсной фазы** (закон Эйнштейна):

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = K\varphi$$

где $\eta_0$ – вязкость дисперсионной среды.

Преобразуя это выражение

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = K\varphi \quad , \quad \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + K\varphi \quad ,$$

получаем в итоге уравнение Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 (1 + K\varphi) .$$

Впоследствии Эйнштейн показал, что для сферических частиц коэффициент $K$ равен 5/2 (или 2,5). Тогда можно записать:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2{,}5\varphi) .$$

Вязкость разбавленных золей мало отличается от вязкости дисперсионной среды. А поскольку объёмная доля дисперсной фаза возрастает с ростом частичной концентрации и с размерами частиц, то вязкость концентрированных золей, а также суспензий и в особенности паст намного больше вязкости дисперсионной среды. А поскольку объёмная доля дисперсной фаза возрастает с ростом частичной концентрации и с размерами частиц, то вязкость концентрированных золей, а также суспензий и в особенности паст намного больше вязкости дисперсионной среды.

# Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем

## Процессы в дисперсных системах, обусловленные агрегативной неустойчивостью

По предложению **Н. П. Пескова** (1920) устойчивость дисперсных систем подразделяют на два вида: устойчивость к осаждению дисперсной фазы *(седиментационная устойчивость)* и устойчивость к агрегации ее частиц - *агрегативная устойчивость*. По отношению к агрегации дисперсные (гетерогенные) системы могут быть устойчивы термодинамически и кинетически. Термодинамически устойчивые дисперсные системы образуются в результате самопроизвольного диспергирования одной из фаз. По классификации П. *А.* Ребиндера, системы термодинамически устойчивые (образующиеся при самопроизвольном диспергировании) называются *лиофильными*. Термодинамически неустойчивые дисперсные системы получили название *лиофобных* систем, они обладают различной кинетической устойчивостью к агрегации частиц. Кинетически устойчивые дисперсные системы не могут быть получены с помощью самопроизвольного диспергирования, они устойчивы в течение определенного времени, иногда очень продолжительного.

**Изменился ли подход к проблеме устойчивости дисперсных систем на современном этапе развития коллоидной химии?**

**Б.Д. Сумм** предлагает различать 4 вида неустойчивости коллоидных систем:

(Давайте вспомним: под устойчивостью лиофобных дисперсных систем понимается их способность сопротивляться протеканию процессов, ведущих к изменению их дисперсности, характера распределения частиц по размерам, а также в объеме дисперсионной среды.)

*1) Термодинамическая (агрегативная) неустойчивость* проявляется в постепенном увеличении размеров дисперсных частиц или образования агрегатов из слипшихся частиц.

Эволюцию агрегативно неустойчивой дисперсной системы количественно характеризуют зависимостью размера частиц и их распределения по размерам от времени, а также временно́й зависимостью концентрации частиц.

Избыточная поверхностная энергия $A^s$ дисперсной системы описывается уравнением:

$$A^s = \frac{K\sigma m_d}{\rho_d} \cdot \frac{1}{d},$$

где $K$ – коэффициент формы; $\sigma$ – удельная поверхностная энергия; $\rho_d$ – плотность вещества дисперсной фазы, $m_d$ – масса дисперсной фазы.

Это уравнение показывает, что возможны два разных процесса уменьшения поверхностной энергии дисперсной системы:

-Укрупнение дисперсных частиц, приводящее к увеличению их размера ($\sigma = const$). Этот процесс называют *коалесценцией* (слиянием). Он характерен для систем с жидкими или газообразными частицами.

-Уменьшение удельной поверхностной энергии (поверхностного натяжения, $d = const$). Укрупнение частиц может идти двумя путями. Один из них, называемый *изотермической перегонкой,* заключается в переносе вещества от мелких частиц к крупным, так как химический потенциал последних меньше (эффект Кельвина). В результате мелкие частицы постепенно растворяются (испаряются), а крупные растут. Второй путь, наиболее характерный и общий для дисперсных систем, представляет собой *коагуляцию,* заключающуюся в слипании (слиянии) частиц дисперсной фазы. В общем смысле под коагуляцией понимают потерю агрегативной устойчивости дисперсной системы. К процессу коагуляции относят также адгезионное взаимодействие частиц дисперсной фазы с макроповерхностями. Он заключается в образовании агрегатов из многих дисперсных частиц, разделенных тонкими прослойками дисперсионной среды.

Устойчивая свободнодисперсная система, в которой дисперсная фаза равномерно распределена по всему объему, может образоваться в результате конденсации из раствора. Потеря агрегативной устойчивости приводит к коагуляции, первый этап которой состоит в сближении частиц дисперсной фазы и взаимной фиксации на небольших расстояниях друг от друга. Между частицами остаются прослойки среды. В результате образуются или флокулы *(флокуляция* - образование агрегатов из нескольких частиц, разделенных прослойками среды), или коагуляционные структуры, отличающиеся подвижностью частиц относительно друг друга под

действием сравнительно небольших нагрузок (места контактов разделены прослойками среды). Обратный процесс образования устойчивой свободнодисперсной системы из осадка или геля (структурированной дисперсной системы) называется *пептизацией*. Более глубокий процесс коагуляции приводит к разрушению прослоек среды и непосредственному контакту частиц. В итоге или образуются жесткие агрегаты из твердых частиц, или происходит полное слияние их в системах с жидкой или газообразной дисперсной фазой (коалесценция). В концентрированных системах образуются жесткие объемные конденсационные структуры твердых тел, которые снова можно превратить в свободнодисперсную систему только с помощью диспергирования (принудительного).

*2) Седиментационная неустойчивость.* Вызывается различием плотностей веществ дисперсной фазы и дисперсионной среды ($\rho_o$). Это различие приводит к постепенному оседанию (седиментации) более крупных частиц (если $\rho_d > \rho_o$) или их всплыванию (если $\rho_d < \rho_o$).

Размер дисперсных частиц влияет на агрегативную и седиментационную устойчивости противоположным образом. Чем выше степень дисперсности (меньше размер частиц), тем сильнее проявляется их агрегативная неустойчивость, однако растет их устойчивость по отношению к седиментации.

*3) Фазовая неустойчивость.* Имеется в виду изменение структуры частиц при сохранении их размеров. Например, при синтезе коллоидных растворов металлов, оксидов и гидроксидов дисперсные частицы обычно аморфны, а со временем внутри частиц может происходить энергетически выгодный процесс кристаллизации.

*4) Поверхностная неустойчивость.* Ее причины различны. Например, ПАВ с большой молекулярной массой (белки) медленно диффундируют из объема дисперсионной среды на поверхность частиц и со временем образуют адсорбционный слой. Другой возможный механизм – растворение вещества дисперсных частиц в дисперсионной среде. Оно обусловливает несколько процессов:

-изменение химического состава раствора вблизи поверхности частиц и изменение строения ДЭС;

-изменение микрорельефа твердой поверхности и, как следствие, изменение краевых углов смачивания.

Анализ причин и форм неустойчивости дисперсных систем приводит к следующему принципиальному заключению: *неравновесность вызывает эволюцию дисперсных систем*. Таким образом, характеристики дисперсных систем могут существенно изменяться во времени.

Основная проблема теории устойчивости дисперсных систем заключается в определении конкретных причин и механизма объединения отдельных дисперсных частиц в более крупные агрегаты и в выяснении факторов, которые препятствуют их агрегированию.

## Факторы агрегативной устойчивости

Различают следующие термодинамические и кинетические факторы устойчивости дисперсных систем.

1. *Электростатический фактор* заключается в уменьшении мёжфазного натяжения вследствие возникновения двойного электрического слоя на поверхности частиц. Появление электрического потенциала на межфазной поверхности обусловливается поверхностной электролитической диссоциацией или адсорбцией электролитов.

2. *Адсорбционно-сольватный фактор* состоит в уменьшении межфазного натяжения при взаимодействии частиц дисперсной фазы со средой в соответствии с уравнением Дюпре для работы когезии и адсорбционным уравнением Гиббса.

3 *Энтропийный фактор*. Он является дополнением к первым двум факторам и действует в ультрамикрогетерогенных системах, для дисперсной фазы которых характерно броуновское движение. Сущность его состоит стремлении дисперсной фазы к равномерному распределению по объему системы.

*4. Структурно-механический фактор* является кинетическим. Заключается в том, что на поверхности частиц имеются пленки, обладающие упругостью и механической прочностью, разрушение которых требует определённой энергии и времени.

5. *Гидродинамический фактор* снижает скорость коагуляции - благодаря изменению вязкости среды и плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды.

6. *Смешанные факторы* наиболее характерны для реальных систем. Особенно высокая устойчивость наблюдается при совокупности действия термодинамических и кинетических

факторов, когда наряду со снижением межфазного натяжения проявляются структурно-механические свойства межчастичных прослоек.

Необходимо иметь в виду, что каждому фактору устойчивости соответствует специфический метод его нейтрализации. Например, действие электростатического фактора значительно снижается при введении в систему электролитов, которые сжимают двойной электрический слой. Сольватация при адсорбционно-сольватном факторе может быть исключена лиофобизацией частиц дисперсной фазы с помощью адсорбции соответствующих веществ. Действие структурно-механического фактора можно снять с помощью веществ, разжижающих и растворяющих упругие структурированные слои на поверхности частиц.

## Теории коагуляции электролитами

Коагуляция коллоидных систем может происходить под влиянием ряда факторов старения системы, изменения концентрации дисперсной фазы, изменения температуры, механических воздействий, света и т. д. Однако наиболее важное теоретическое и практическое значение имеет коагуляция при добавлении электролитов

Коагуляцию способны вызывать все электролиты. Не представляют исключения и электролиты, являющиеся стабилизаторами. Существенно лишь, чтобы концентрация таких электролитов в системе была достаточно велика для того, чтобы сжать двойной электрический слой и этим понизить энергетический барьер, препятствующий слипанию частиц при их столкновении. Для начала коагуляции необходимо превысить некоторую минимальную концентрацию электролита в золе. Эта величина *(γ),* получившая название *порога коагуляции* обычно выражаемая в ммоль/л или мг-экв/л, очевидно, отвечает сжатию двойного электрического слоя до той степени, когда он перестает служить энергетическим барьером, предохраняющим частицы от слипания под действием молекулярных сил притяжения. В 1882 г Шульце установил, что коагулирующая сила иона тем больше, чем больше ёго валентность. Эта зависимость подтверждена Гарди и получила название правило Шульце—Гарди. Дальнейшие опыты показали, что коагулирующая сила ионов одной и той же валентности возрастает с увеличением радиуса иона. Иначе говоря, катионы или анионы одной и той же валентности по своему коагулирующему действию располагаются в обычный лиотропный ряд.

В своих исследованиях Гарди полагал, что коагуляция должна наступать в изоэлектрической точке, когда с-потенциал частиц равен нулю. Однако позднее было установлено, что коагуляция - обычно наступает не в изоэлектрической точке, а при достижении некоторого критического ζ-потенциала. Существенно, что значение критического потенциала в общем оказалось мало зависящим от вида электролита, с помощью которого он был достигнут. Для многих систем этот потенциал довольно близок к 30 мВ. Иногда с понижением ζ-потенциала золи не только не коагулируют, но увеличивают свою устойчивость и, наоборот, повышение потенциала подчас сопровождается коагуляцией.

## Теория ДЛФО

Первые количественные расчеты были произведены. В. В. Дерягиным в конце 30-х годов и затем завершены в работе В. В. Дерягина и Л. Д. Ландау (1941 г.). Аналогичный подход к изучению устойчивости коллоидных систем в дальнейшем был развит и в работах голландских исследователей Фервея и Овербека. По начальным буквам основных авторов возникшей физической теории коагуляции эту теорию теперь часто называют теорией ДЛФО. Силы взаимодействия, проявляющиеся между мицеллами коллоидной системы, имеют сложную природу и в основном определяются следующими видами:

***Силы притяжения***, обусловленные Ван-дер-Ваальсовскими силами притяжения между агрегатами мицелл.

***Силы отталкивания.***

1) Термодинамическая составляющая сил отталкивания, обусловленная термодинамической устойчивостью тонких жидких пленок на границе фаз. Эта составляющая играет большую роль для лиофильных коллоидных систем. В основе термодинамики агрегативной устойчивости лежит представление о *расклинивающем давлении,* введенное Б. В. Дерягиным в 1935 г. Расклинивающее давление возникает при сильном уменьшении толщины пленки в результате взаимодействия сближающихся поверхностных слоев. Пленкой называют часть системы, находящуюся между двумя межфазными поверхностями. Расклинивающее давление является избыточным по сравнению с давлением в той фазе, частью которой является

рассматриваемая пленка. Расклинивающее давление является суммарным параметром, учитывающим как силы отталкивания, так и силы притяжения, действующие в пленке. В соответствии с этим расклинивающее давление может быть положительным (отталкивание поверхностных слоев) и отрицательным (притяжение поверхностных слоев).

2) Электростатическая составляющая сил отталкивания. Для лиофобных систем силы отталкивания определяются только ионно-электростатическим отталкиванием одноименно заряженных диффузных слоев мицелл.

В зависимости от соотношения этих сил возможны два варианта поведения коллоидного раствора:

1) Если преобладает сила притяжения ($|f_d| > |f_e|$), то дисперсные частицы сближаются, между ними возникает контакт, и они объединяются в более крупный агрегат (коллоидный «димер»). Таким образом, в этом случае элементарный акт процесса коагуляции может состояться.

2) Если преобладает электростатическое отталкивание ($|f_d| < |f_e|$), то частицы могут не вступать в непосредственное соприкосновение, и коагуляция золя не происходит.

Таким образом, в качестве основного фактора термодинамической устойчивости дисперсной системы в теории ДЛФО принимают электростатическое (кулоновское) отталкивание дисперсных частиц.

Для расчета условий коагуляции вводятся дополнительные концепции:

1) Частицы имеют призматическую форму и разделены плоскопараллельным зазором шириной $h$ (см. рис.).

2) Частицы перемещаются только в направлении, перпендикулярном зазору. Броуновское движение исключается.

Для расчета условий сопоставляются не силы притяжения, а соответствующие им энергии взаимодействия ($U_d$, $U_e$).

$$U_d = -\frac{A_{12}^*}{12\pi h^2}$$

где $A_{1,2}^*$ – сложная константа Гамакера; знак «–» указывает на взаимное притяжение.

Энергия электростатического взаимодействия ($U_e$) создается вследствие перекрывания диффузных слоев противоионов в тонкой пленке раствора электролита в зазоре между частицами.

$U_e$, которая зависит от толщины пленки, создает в пленке дополнительное давление – *расклинивающее давление (П)*. *П* – это термодинамический параметр тонкой жидкой пленки в пространстве между частицами:

$$\Pi = \frac{-dW_f}{dh},$$

где $W_f$ – это работа, которую нужно затратить для увеличения поверхности тонкой пленки на единицу площади при постоянной температуре.

$$W_f = 2\sigma + \Delta W_f,$$

где $\Delta W_f$ – это дополнительная энергия пленки, которую нужно затратить для сближения поверхностных слоев ABB′A′ и CDD′C′.

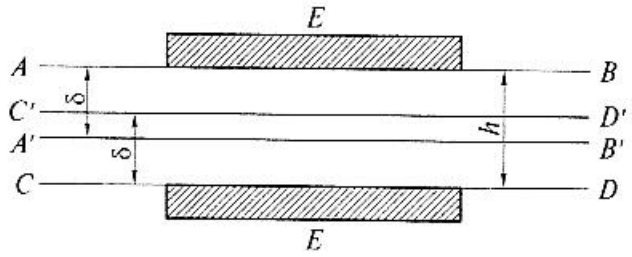



Рисунок 34 – Возникновение расклинивающего давления в плоской тонкой пенной пленке с перекрыванием поверхностных слоев (h < 2δ)

По физическому смыслу величину $W_f$ можно рассматривать как энергетическое определение поверхностного натяжения тонкой пленки.

Физический смысл величины *П* – это избыточное давление в тонкой пленке по сравнению с гидростатическим давлением в большом объеме жидкости.

$$\Pi(h) = p_f - p_o,$$

где $p_f$ – давление в тонкой пленке.

Положительное расклинивающее давление препятствует утоньшению пленки!

Возникновение $П$ связано с поверхностными силами разной природы (электрическими, магнитными, молекулярными). Для коллоидной химии особенно важны первые и последние.

При толщине жидкой пленки 1 мкм $П$ может достигать 400 Па, а 0,04 мкм – $1{,}88 \cdot 10^4$ Па.

Необходимо уяснить, что $U_e$ и $U_d$ имеют разные знаки и по-разному зависят от толщины разделяющей пленки $h$:

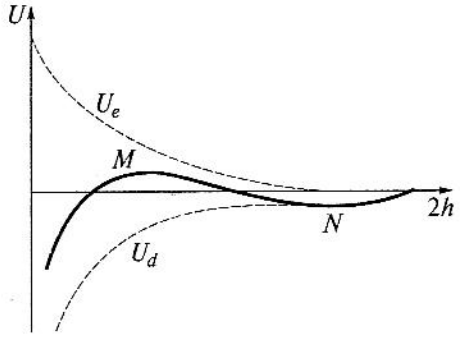



Рисунок 35 – Изменение энергии (U) тонкой пленки электролита в зависимости от ее толщины (h)

Как видно из рисунка, $U_e$ изменяется по экспоненциальному закону (пропорциональна $e^{-æh}$), $U_d$ – по степенному (пропорциональна $1/h^2$). Поэтому на малых расстояниях будет преобладать притяжение (при $h \to 0$ $U_d \to \infty$). На больших расстояниях также преобладает притяжение, т. к. степенная функция убывает медленнее, чем экспонента. На средних расстояниях возможен локальный (дальний) максимум. Он соответствует энергетическому (потенциальному) барьеру, который препятствует сближению частиц и их коагуляции.

Анализ уравнения и графика позволяет выделить три случая поведения дисперсной системы в зависимости от соотношения высоты энергетического барьера $U_M$, глубины потенциальной ямы $U_N$ на больших расстояниях, и на малых расстояниях энергии тепловых колебаний $kT$.

Устойчивость коллоидных систем определяется балансом сил отталкивания и притяжения. При рассмотрении коагуляции коллоидных систем следует различат *два предельных случая*:

1) нейтрализационную коагуляцию когда потеря устойчивости происходит в результате разряжения коллоидных частиц и уменьшения их φ-потенциала Нейтрализационная коагуляция наблюдается у золей со слабо заряженными частицами, обладающими сравнительно низкими значениями φ-потенциала. В этом случае коагуляция происходит у золей при снижении электрического заряда частиц из-за уменьшения адсорбции потенциалопределяющих ионов. В результате уменьшения заряда электрические силы отталкивания между частицами ослабевают, частицы при сближении выпадают в осадок.

2) концентрационную коагуляцию при которой потеря устойчивости связана не с падением φ-потенциала, а вызвана сжатием диффузного двойного слоя.

Концентрационная коагуляция наблюдается обычно у золей с сильно заряженными частицами при увеличении концентрации индифферентного электролита в системе. Это обстоятельство позволяет в первом приближении вовсе не учитывать возможное изменение φ-потенциала при различного рода адсорбционных или десорбционных явлениях. Единственной причиной коагуляции системы в этом случае является, согласно теории ДЛФО, чисто электростатический эффект сжатия двойного электрического слоя. В предельном случае потенциал поверхности —φ-потенциал — при коагуляции может сохранять достаточно высокие значения (более 100 мВ). При этом соответствие между с-потенциалом, который при увеличении концентрации раствора электролита может значительно падать, и φ-потенциалом теряется. Теряется также связь между устойчивостью системы и - и φ- и ζ-потенциалами. Таким образом, становится понятным, почему ζ-потенциал далеко не всегда можёт являться критерием устойчивости золя.

Теория показывает, что по мере безграничного возрастания φ-потенциала обеих поверхностей сила электростатического отталкивания между частицами любой формы не

возрастает безгранично, а стремится к конечному пределу, подходя к нему уже при значениях потенциала поверхности, превышающих 100 мВ. Вследствие этого свойства, как бы насыщения сил, можно говорить о силе взаимодействия предельно заряженных поверхностей как о величине, не зависящей от точных значений потенциала поверхности. Этот вывод объясняется тем, что по мере роста φ-потенциала увеличивается притяжение противоионов к поверхности частицы. Таким образом, параллельно с ростом заряда внутренней обкладки двойного электрического слоя и потенциала поверхности усиливается и экранирование внешнего поля этой обкладки противоионами. Поэтому дальнейший рост напряженности электрического поля в периферийных частях ионных атмосфер и сил взаимодействия обеих частиц прекращается. Таким образом, если коллоидные частицы заряжены достаточно сильно, то их взаимодействие зависит только от заряда противоионов, экранирующих действие внутренней обкладки двойного слоя и обусловливающих его толщину. При прибавлении к системе индифферентного электролита происходит сжатие диффузной части двойного электрического слоя и толщина ионных атмосфер уменьшается. Одновременно также в результате сжатия ионного слоя увеличивается глубина вторичного потенциального минимума, что приводит к возрастанию вероятности дальней агрегации.

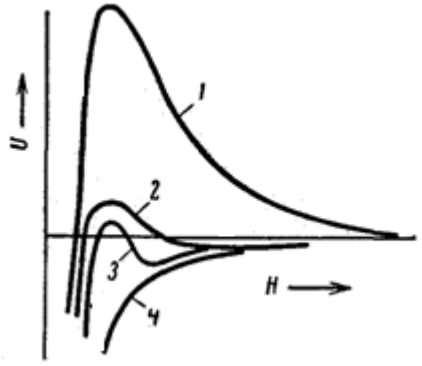



Рисунок 36 – Изменение вида результирующих кривых, характеризующих взаимодействие частиц, при увеличении содержания электролита

Энергетический барьер на диаграмме энергия взаимодействия – расстояние между коллоидными частицами исчезает когда достигнут порог коагуляции

$$\gamma = C\frac{\varepsilon(kT)^5}{A^2 e^6 z^6}$$

где С – константа зависящая от отношения числа зарядов катиона и аниона, е – заряд электрона, z – валентность противоиона, А – постоянная притяжения.

Минимальная концентрация электролита, которая вызывает начало процесса коагуляции называется *порогом коагуляции* $\gamma_к$ (моль/дм$^3$). Она является постоянной величиной для данной пары золь–электролит при одинаковых внешних условиях (температура, давление и т. п.). Иногда используют величину, обратную порогу коагуляции, – *коагулирующую способность* электролита $V_к$.

В случае сильного заряда поверхности $\gamma_к$ обратно пропорциональна заряду противоиона $(ze)^6$. Этот вывод дает теоретическое обоснование правила Шульце-Гарди. При сильном заряде поверхности снижение энергетического барьера вызывает и сжатие диффузного слоя противоионов при введении электролитов в достаточно высокой концентрации. Напомним, что такой случай называют концентрационной коагуляцией.

## Правила коагуляции

1. Для протекания коагуляции с заметной скоростью необходимо достижение некоторой минимальной концентрации электролита – *порога коагуляции*.

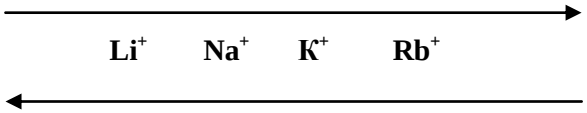
2. Коагулирующим действием обладает тот из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц, причем коагулирующее действие иона тем сильнее, чем больше его заряд (правило Шульце-Гарди). Правило Шульце-Гарди имеет приближенный характер и справедливо только для неорганических ионов.

3. В ряду органических ионов коагулирующее действие пропорционально их способности адсорбироваться.

4. Началу коагуляции соответствует снижение $\zeta$-потенциала до критической величины (~0,03 В).

5. В рядах неорганических ионов с одинаковыми зарядами коагулирующее действие возрастает с уменьшением гидратируемости ионов; например:

**Возрастание коагулирующей активности**




**Возрастание степени гидратации**

Такие ряды, в которых ионы расположены в порядке убывания или возрастания коагулирующей способности, называют *лиотропными рядами.*

6. В осадках, получаемых при коагуляции золей электролитами, всегда присутствуют ионы, вызвавшие коагуляцию. Например, при коагуляции хлоридом бария золя сульфида мышьяка, частицы которого имеют отрицательный заряд, в осадке содержится некоторое количество $Ba^{2+}$.

7. При коагуляции золей смесями электролитов сравнительно редко наблюдается их независимое (аддитивное) действие; обычно имеет место взаимное усиление (*синергизм ионов*) либо ослабление коагулирующего действия (*антагонизм ионов*).

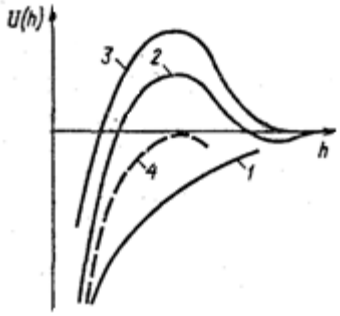



Рисунок 37 – Типы потенциальных кривых

Различают три наиболее характерных вида потенциальных кривых, отвечающих определенным состояниям устойчивости дисперсных систем. Кривая *1* на рис.37 отвечает такому состоянию дисперсной системы, когда при любом расстоянии между частицами преобладает энергия притяжения над энергией отталкивания. Не меняет этого соотношения и тепловое движение частиц. При таком состоянии дисперсной системы наблюдается быстрая коагуляция с образованием агрегатов; в системах с жидкой и газообразной дисперсными фазами происходит коалесценция. 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. Благодаря наличию потенциального барьера частицы во флокулах не имеют непосредственного контакта и разделены прослойками среды. Очевидно, что такое состояние отвечает обратимости коагуляции. Пептизация возможна после устранения вторичного минимума или его уменьшения до значения меньше *кТ*. Кривая *3* отвечает состоянию системы с высоким потенциальным барьером при отсутствии вторичного минимума или при его глубине, меньшей тепловой энергии *(кТ)*. Вероятность образования агрегатов частиц в таких условиях очень мала, и дисперсные системы обладают большой агрегативной устойчивостью

## Особые явления, наблюдающиеся при коагуляции электролитами

### Явление неправильных рядов

Это явление наблюдается при введении в коллоидные системы электролитов, содержащих многовалентные ионы с зарядом противоположным заряду частицы. Оно заключается в том, что добавлении к отдельным порциям золя различных, все возрастающих количеств электролитов золь сначала остается устойчивым затем в определенном интервале концентраций происходит коагуляция, далее золь снова становится устойчивым и, наконец, при высоком содержании

электролита опять наступает коагуляция, уже окончательная. Подобное явление могут вызвать и большие органические ионы красителей или алкалоидов. Явление неправильных рядов объясняется тем, что при малых количествах введенного электролита многовалентных ионов недостаточно, чтобы скоагулировать золь. При этой концентрации электролита ζ-потенциал частиц выше критического его значения, При несколько больших количествах электролита его ионы проявляют уже коагулирующее действие. Этот интервал концентраций отвечает значениям электрокинетического потенциала частиц от одного знака до противоположного знака. При еще не сколько больших концентрациях многовалентные ионы перезаряжают коллоидные частицы и золь становится опять устойчивым В этой зоне ζ-потенциал снова выше критического значения, но обратен по знаку -потенциалу частиц исходного золя. Наконец при высоком содержании введенного электролита многовалентные ионы снова и уже окончательно коагулируют золь по механизму концентрационной коагуляции.

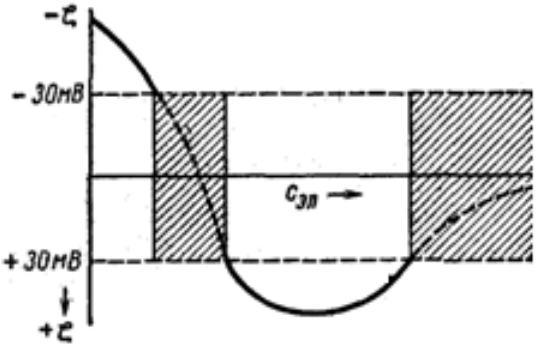



Рисунок 38 – Чередование зон устойчивости и неустойчивости (заштрихованы) при введении в золь с отрицательно заряженными частицами электролита с поливалентными ионами

Явление неправильных рядов может наблюдаться и при добавлении к золю потенциалопределяющих.

## Антагонизм и синергизм электролитов

Явления синергизма и антагонизма электролитов можно наблюдать при коагуляции золей смесями некоторых электролитов. При коагуляции золя смесью двух электролитов можно наблюдать три предельных случая.

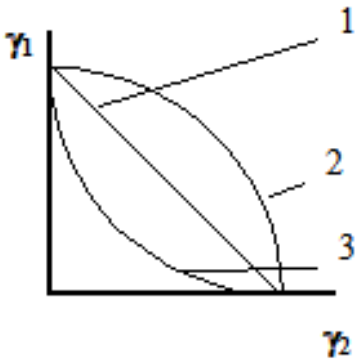



Рисунок 39 – Соотношение порогов коагуляции при введении в коллоидный раствор смеси электролитов: 1 – аддитивное действие, 2 – антагонизм, 3 – синергизм

Аддитивное действие электролитов. На рис. 39 этот случай характеризуется прямой *1*, соединяющей значения порогов коагуляции $\gamma_1$ и $\gamma_2$ каждым электролитом (на оси абсцисс нанесены значения концентрации одного электролита, на оси ординат - другого) Электролиты, действуют как бы независимо друг от друга.

Антагонизм электролитов (кривая 2)**.** Электролиты противодействуют друг другу и для коагуляции их нужно добавить больше, чем это требуется по правилу аддитивности

Синергизм электролитов (кривая 3). Электролиты как бы способствуют друг другу и для коагуляции золя их требуется меньше, чем это нужно по правилу аддитивности.

Аддитивность обычно наблюдается, при сходстве коагулирующей способности обоих электролитов (т. е. когда, они содержат противоионы одинаковой валентности), антагонизм —при большом различии в коагулирующем действии электролитов. Условия при которых наблюдается синергизм, трудно сформулировать.

## Привыкание коллоидных систем

При постепенном добавлении электролита коллоидные системы иногда теряют устойчивость при введении большего количества коагулятора, чем при одновременном его добавлении. Коллоидная- система как бы привыкает к электролиту. Наблюдаются также и явления отрицательного привыкания, когда при медленном добавлении электролита к золю его требуется меньше для коагуляции, чем при быстром введении По мере постепенного возрастания концентрации добавляемого к золю электролита высота энергетического барьера, имеющегося на пути сближения частиц золя, медленно уменьшается. Соответственно увеличивается доля эффективных сближений частиц, что и приводит к агрегации. Причина отрицательного привыкания заключается в том, что при постепенном добавлении электролита первые его порции воздействуют на золь дольше, чем если бы электролит был добавлен единовременно. Каждая следующая порция электролита действует уже на изменившийся, несколько стабилизованный золь, и поэтому для достижения коагуляции требуется меньше электролита. Положительное привыкание может иметь место лишь в тех немногих случаях, когда электролит при очень малых концентрациях вызывает пептизацию коллоидной системы.

## Защита коллоидных частиц и сенсибилизация

При введении в золь определенных высокомолекулярных веществ и образовании на поверхности частиц .соответствующего адсорбционного слоя устойчивость системы -может быть значительно повышена. Такое явление получило название *коллоидной защиты*. Веществами, способными обусловливать коллоидную защиту, являются белки, углеводы, пектины, а для систем с неводной дисперсионной средой — каучук.

Защитное вещество как бы придает золю свойства раствора этого вещества. В присутствии высокомолекулярных защитных веществ золи, вообще не поддающиеся концентрированию до высокого содержания дисперсной фазы, можно выпарить досуха и затем полученный сухой остаток можно снова коллоидно растворить. Электрофоретическая подвижность частиц золей, адсорбировавших достаточное количество защитного вещества; обычно равна электрофоретической подвижности молекул полимера. Наконец, защищенные золи при добавлении электролитов не подчиняются правилу Шульце — Гарди, а ведут себя как растворы защитного высокомолекулярного вещества, причем для выделения дисперсной фазы в осадок требуется то же количество электролита, что и для осаждения высокомолекулярного вещества. Существенно также, что реагент, способный осаждать защитное вещество, осаждает и защищенный золь даже в том случае, если исходный золь индифферентен к этому реагенту.

Для характеристики защитного действия различных высокомолекулярных веществ Зигмонди предложил так называемое «золотое число». Под золотым числом подразумевают число миллиграммов высокомолекулярного вещества, которое необходимо—добавить к 10 мл красного золотого золя для того, чтобы предотвратить его .посинение при введении в систему 1 мл 10%-ного раствора хлорида натрия.

Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества.

Иногда введение в коллоидную систему очень малых количеств высокомолекулярного вещества приводит не к защите, а, наоборот, к сенсибилизации, т. е. к тому, что порог коагуляции золя, в который введено высокомолекулярное вещество, оказывается меньшим, чем для исходного золя.

## Кинетика коагуляции

Коагуляция является процессом, проходящим в термодинамически неустойчивых (лиофобных) дисперсных системах. Об агрегативной устойчивости таких систем судят по скорости коагуляции. Скорость коагуляции в дисперсных системах может быть самой различной. Некоторые системы коагулируют в течение нескольких секунд после их получения, а другие — устойчивы в течение суток, месяцев, а иногда и лет.

Смолуховским была рассмотрена кинетика коагуляции монодисперсных золей со сферическими частицами, которые сталкиваются между собой под действием броуновского движения. Критическое расстояние, на котором происходит взаимодействие между частицами, принято приблизительно равным сумме радиусов частиц, что соответствует непосредственному их контакту. Согласно представлениям Смолуховского в результате коагуляции происходят взаимодействия только между двумя частицами, так как вероятность одновременного столкновения большого числа частиц очень мала. Таким образом, сталкиваются одиночные частицы, образуя двойные, одиночные с двойными, двойные друг с другом, тройные с одиночными и т. д. Такое представление процесса коагуляции позволяет формально свести его к теории бимолекулярных химических реакций. Чтобы определить число столкновений между частицами, рассматривают диффузионный поток частиц через сферу, окружающую одну частицу, фиксированную в начале координат. Так как последняя тоже находится в движении, то в соответствии с теорией случайных столкновений необходимо принять, что коэффициент диффузии движущейся частицы равен сумме коэффициентов диффузии сталкивающихся *n*- и *m*-мерной частиц ***($D_{nm} = D_n + D_m$).*** Это следует из теории броуновского движения, в соответствии с которой относительяое смещение двух частиц $\Delta_n$-$\Delta_m$ с коэффициентом относительной диффузии $D_{nm}$ связано законом Эйнштейна — Смолуховского.

Константа скорости коагуляции выражается следующим соотношением

$$K = 4\pi RDP \cdot \exp\left[-\Delta E/(kT)\right]$$

Где P – стерический множитель, ΔE – потенциальный энергетический барьер.

Константу скорости коагуляции теоретически определить трудно, поэтому Смолуховский ввел понятие времени (периода) половинной коагуляции θ — времени коагуляции, в течение которого общая концентрация частиц уменьшается до половины от начальной концентрации первичных (единичных) частиц.

$$\theta_б = \frac{3\eta}{4kTC_0}$$

Согласно теории кинетики коагуляции различают быструю и медленную коагуляцию. При быстрой коагуляции все столкновения частиц эффективны, т. е. приводят к слипанию частиц. Такому положению отвечает условие равенства нулю потенциального барьера ΔE=0 и равенства единице стерического множителя P=1. Константа скорости быстрой коагуляции, если учесть, что R=2r, в соответствии с уравнением равна

$$K_б = \frac{4kT}{3\eta}$$

Из соотношения следует, что при быстрой коагуляции константа скорости зависит только от температуры и вязкости среды. Вязкость жидкостей, как правило, уменьшается с повышением температуры, обусловливая тем самым более резкую зависимость константы скорости от температуры. У газов с повышением температуры вязкость увеличивается и поэтому зависимость константы скорости от температуры становится менее заметной. Агрегативная устойчивость систем соответственно увеличивается с ростом вязкости, понижением температуры и концентрации дисперсной фазы.

Теория кинетики быстрой коагуляции Смолуховского исходит из того, что золь имеет сферические монодисперсные частицы, хотя на практике это встречается очень редко. Кроме того, делается предположение, что монодисперсность приблизительно сохраняется и во время коагуляции. Теория быстрой коагуляции полидисперсных золей была развита Мюллером, она является продолжением теории Смолуховского. Основной вывод этой теории, подтвержденный экспериментально, заключается в том, что сильно полидисперсные системы коагулируют быстрее, чем монодисперсные. Крупные частицы выступают в роли зародышей коагуляции: в их присутствии маленькие частицы исчезают быстрее, чем в их отсутствие. Теория Мюллера объяснила и некоторое возрастание скорости коагуляции в монодисперсных золях вследствие увеличения их полидисперсности в ходе коагуляции Мюллером было также показано, что частицы в форме листочков коагулируют с такой же скоростью, что и сферические. В то же время частицы, имеющие форму палочек, должны коагулировать быстрее.

Для медленной коагуляции $\Delta E \neq 0$, $P \neq 1$ (необходимо учитывать эффективность соударений). Исходя из уравнений константу скорости медленной коагуляции можно выразить так:

$$K_м = K_б Pe^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

Константа скорости медленной коагуляции является мерой кинетической агрегативной неустойчивости. Если ΔЕ значительно больше *kT,* то скорость коагуляции может приблизиться к нулю, и система окажется агрегативно устойчивой.

Теория позволила вывести уравнение, связывающее концентрацию укрупнённых (агрегированных) частиц ***C***, образовавшихся за время ***t***, с начальной концентрацией одиночных частиц $\boldsymbol{C_0}$:

$$C = \frac{C_0}{1 + KC_0 t}$$

где ***K*** – константа скорости коагуляции.

Поскольку константу скорости коагуляции трудно определить экспериментально или вычислить, можно использовать уравнение, включающее в себя время половинной коагуляции $\boldsymbol{t_{1\backslash 2}}$, за которое число частиц уменьшается вдвое.

$$C = \frac{C_0}{1 + t / t_{1/2}}.$$

Время половинной коагуляции с учётом уравнений Фика для скорости диффузии и Эйнштейна для коэффициента диффузии можно вычислить по уравнению

$$t_{1/2} = \frac{3\eta}{4kTC_0},$$

где $\boldsymbol{\eta}$ - вязкость дисперсионной среды, ***k*** – константа Больцмана, ***T*** – абсолютная температура.

# Строение мицелл ПАВ. Солюбилизация

Под мицеллой ПАВ понимают агрегат дифильных молекул, лиофильные группы которых обращены к соответствующему растворителю, а лиофобные соединяются друг с другом, образуя ядро мицеллы. Число молекул, составляющих мицеллу, называют числом агрегации, а общую сумму молекулярных масс молекул мицеллы — мицеллярной массой. Обратимость лиофильных мицллярных систем заключается в том, что при разбавлении растворов мицеллы молекулы или ионы.

Определенное ориентирование дифильных молекул ПАВ в мицелле обеспечивает минимальное межфазное натяжение на границе мицелла — среда. Соответственно сравнительно небольшая поверхностная энергия может быть скомпенсирована энтропийной составляющей системы.

При концентрациях ПАВ в водном растворе, несколько превышающем ККМ, согласно представлениям Гартли образуются сферические мицеллы. Эти мицеллы обычно называют мицеллами Гартли. Внутренняя часть мицелл Гартли состоит из переплетающихся углеводородных радикалов, полярные группы молекул ПАВ обращены в водную фазу. Диаметр таких мицелл равен удвоенной длине молекул ПАВ. Число молекул в мицелле быстро растет в пределах узкого интервала концентраций, а при дальнейшем увеличении концентрации практически не изменяется — увеличивается число мицелл. Сферические мицеллы могут содержать от 20 до 100 молекул. Число агрегации увеличивается при добавлении в раствор ПАВ электролитов. Размер мицелл ионогенных ПАВ постепенно уменьшается с повышением температуры. Размер же мицелл неионогенных ПАВ возрастает с температурой. При увеличении концентрации ПАВ мицеллярный раствор проходит ряд равновесных состояний, характеризуемых определенным числом агрегации, размером и формой мицелл. При достижении определенной концентрации сферические мицеллы начинают взаимодействовать между собой, что способствует их деформации. Мицеллы стремятся принять цилиндрическую, дискообразную, палочкообразную, пластинчатую форму.

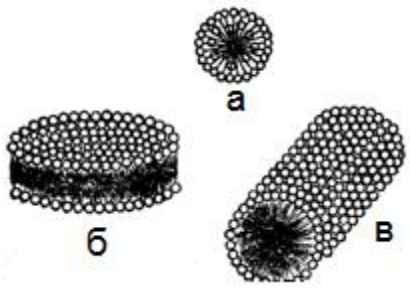



Рисунок 40 – Мицеллы сферические (а), дискообразные (б) и цилиндрические (в)

Существование пластинчатых мицелл доказано Мак-Беном. При концентрациях примерно в 10—50 раз больше ККМ мицеллярная структура многих ПАВ резко изменяется. Молекулы принимают цепочечную ориентацию и вместе с молекулами растворителя способны образовывать жидкокристаллическую структуру. Последней стадией агрегации при дальнейшем удалении воды из системы является образование гелеобразной структуры и твердого кристаллического ПАВ.

В растворах ионогенных ПАВ мицеллы обычно несут определенный электрический заряд, который зависит от кислотно-основных свойств функциональной группы ПАВ и от условий среды (pH, наличие электролитов, температуры и др.). Наличие заряда на мицеллах проявляется, например, в их электрофоретической подвижности.

Мицеллообразование в неводных средах, как правило, является результатом действия сил притяжения между полярными группами ПАВ и взаимодействия углеводородных радикалов с растворителем. Образующиеся мицеллы обращенного вида содержат внутри негидратированные или гидратированные полярные группы, окруженные слоем из углеводородных радикалов. Число агрегации (от 3 до 40) значительно меньше, чем для водных растворов ПАВ. Как правило, оно растет с увеличением углеводородного радикала до определенного предела.

Явление растворения веществ в мицеллах ПАВ называется *солюбилизацией.* В водных мицеллярных растворах солюбилизируются вещества, нерастворимые в воде, например бензол, красители, жиры. Это обусловлено тем, что внутреннее ядро мицеллы обладает свойствами

неполярной жидкости. В органических растворах**,** в которых внутренняя часть мицелл состоит из полярных групп, солюбилизируются полярные молекулы воды. Неводные мицеллярные растворы могут связывать значительное количество воды Способ включения молекул солюбилизата в мицеллы в водных растворах зависит от природы вещества. Неполярные углеводороды, внедряясь в мицеллы, располагаются во внутренних углеводородных ядрах мицелл. Полярные органические вещества (спирты, кислоты) встраиваются между молекулами ПАВ так, чтоб их полярные группы были обращены к воде, а липофильные части молекул ориентированы параллельно углеводородным радикалам ПАВ. Возможен и третий способ включения солюбилизата в мицеллы, особенно характерный для неионогенных ПАВ. Молекулы солюбилизата, например фенола, не проникают внутрь мицелл, а закрепляются на их поверхности, располагаясь между беспорядочно изогнутыми полиоксиэтиленовыми цепями. Процесс солюбилизации является самопроизвольным и обратимым; данной концентрации ПАВ и температуре соответствует вполне определенное насыщение раствора солюбилизатом.

# Свойства растворов высокомолекулярных соединений (молекулярных коллоидов)

## Общая характеристика высокомолекулярных соединений

Высокомолекулярными соединениями (ВМС) называют вещества, имеющие относительную молекулярную массу приблизительно от 10000 до нескольких миллионов. Размеры макромолекул в вытянутом состоянии могут достигать до 1000 нм и более, т. е. она соизмеримы с размерами частиц ультрамикрогетерогенных дисперсных систем. ВМС, состоящие из большого числа повторяющихся одинаковых звеньев, называются полимерами. Однако часто под полимерами подразумеваются все ВМС. Молекулы ВМС чаще всего имеют линейное строение, иногда с боковыми разветвлениями, с образованием сетчатой (двумерной) или пространственной (трехмерной) структуры. От формы и строения макромолекул зависит поведение вещества. В зависимости от сродства к растворителю ВМС в растворе может находиться в состоянии истинного или коллоидного раствора. При большом сродстве к растворителю ВМС образует истинный раствор. При малом сродстве к растворителю ВМС образует коллоидный раствор. Выталкиваемые растворителем макромолекулы агрегатируются в пачки. В таких случаях требуется стабилизатор. Если ВМС не содержит ионогенных групп. То стабилизаторами могут быть низкомолекулярные фракции полимера, растворимые в данном растворителе и адсорбирующиеся на поверхности пачек из нитей ВМС. Если ВМС содержит ионогенные группы, то стабилизатором является двойной электрический слой.

## Набухание и растворение высокомолекулярных соединений

Взаимодействие полимеров с растворителями обычно начинается с набухания. Процесс набухания состоит в поглощении растворителя веществом, объем и масса которого при этом увеличиваются**.** Набухание наиболее характерно для высокомолекулярных соединений. В результате набухания их объем и масса могут увеличиваться в 10—15 раз. Неорганические материалы, обладающие жесткой структурой, мало способны к набуханию. Они могут удерживать жидкости в порах в основном благодаря адсорбции и капиллярным силам; при этом их структура, а следовательно, и объем не изменяются. Различные ВМС избирательно растворяются в растворителях: каучук – в неполярных жидкостях, белки – в воде. Способность к набуханию также зависит от строения полимера. Линейные полимеры неограниченно набухают до полного растворения, двумерные и трехмерные – набухают слабо.

Процесс набухания можно рассматривать с двух точек зрения.

1. С точки зрения фазового состояния, при смешении высокомолекулярной и низкомолекулярной жидкостей Каргин предлагает различать 4 стадии процесса растворения:

1 стадия – исходная. Система гетерогенна – двухфазна и состоит из чистой низкомолекулярной жидкости и чистого ВМС.

2 стадия – набухание. Скорость движения молекул низкомолекулярной жидкости (НМЖ) значительно больше, чем молекул ВМС. Поэтому сначала наблюдается диффузия молекул низкомолекулярной жидкости в ВМС и объем последнего увеличивается. Система гетерогенна. Одна фаза – раствор НМЖ в ВМС (набухший полимер), другая фаза – чистая НМЖ.

3 стадия – взаимное проникновение молекул НМЖ в ВМС и ВМС в НМЖ. Проникновение НМЖ в ВМС ослабляет связь между молекулами, которые отрываясь от поверхности ВМС

диффундируют в среду НМЖ. Однако благодаря малой концентрации ВМС в НМЖ система остается гетерогенной. Одна фаза – набухший полимер, другая – раствор полимера в НМЖ.

4 стадия – полная смешиваемость. Характеризует полное равномерное смешение до образования истинного раствора.

2. С точки зрения механизма взаимодействия – механизм набухания зависит от химического состава и строения ВМС и растворителя.

1. если растворитель и ВМС близки по своей природе, то растворение носит энтропийный характер. Объясняется это тем, что в таких растворах взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества проявляется слабо. Поэтому гибкость цепей макромолекулы возрастает и число способов расположения ее относительно молекул растворителя увеличивается.

2. если молекулы ВМС содержат полярные функциональные группы, то в полярном растворителе они энергетически взаимодействуют с молекулами растворителя. В этом случае механизм протекает в две стадии.

1 стадия – сольватация функциональных групп макромолекул вследствие диффузии молекул растворителя в ВМС. Эта стадия характеризуется выделением тепла и упорядочением молекул растворителя около функциональных групп макромолекул. В результате энтропия системы обычно понижается. На этой стадии происходит разрушение связей между отдельными макромолекулами, вследствии цепи становятся свободными и способны совершать тепловое движение в целом.

2 стадия – набухание или растворение, обусловленное энтропийными причинами. Тепловой эффект данной стадии равен нулю или может иметь отрицательное значение, а энтропия резко возрастает вследствии смешения макромолекул с молекулами растворителя. Вторую стадию можно рассматривать как осмотический процесс: ВМС является мембраной, в поры которой диффундируют молекулы растворителя.

## Виды набухания полимеров

Различают два вида набухания – неограниченное и ограниченное.

Неограниченное набухание представляет собой набухание, последовательно переходящее через все четыре стадии в полное растворение.

Ограниченное набухание – набухание не переходящее в полное растворение, а останавливающееся на второй или на третьей стадии. Процесс, доходящий до третьей стадии, аналогичен смешению двух низкомолекулярных жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью с образованием двух насыщенных фаз. Повышение температуры в таких системах приводит к увеличению взаимной растворимости и может быть достигнута критическая точка, выше которой происходит полное взаимное растворение. Однако, если полимер имеет сетчатое строение, то даже при повышении температуры набухание остается ограниченным.

## Кинетика набухания полимеров

Набухание характеризуется степенью и скоростью набухания. Степень набухания ($\alpha$) определяется массой жидкости, поглощенной единицей массы вещества на данной стадии набухания при данной температуре.

Определяя степень набухания через заданные промежутки времени, получаем кинетические кривые

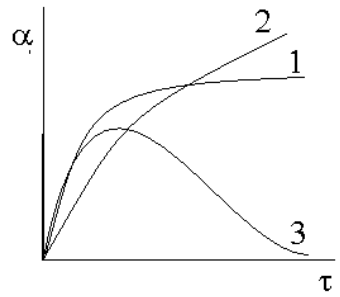



Рисунок 41 – Кинетическая кривая набухания. 1 – быстрое ограниченное набухание с малым значением предельного набухания; 2 – медленное ограниченное набухание с большим значением предельного набухания; 3 – неограниченное набухание.

Кинетика набухания характеризуется зависимостью степени набухания от времени при данной активности растворителя (давлении пара). При неограниченном набухании в определенный момент времени растворение приводит к уменьшению массы образца. Кинетические кривые для ограниченного набухания часто представляют аналитически в виде следующего дифференциального уравнения:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(\alpha_p - \alpha_\tau)$$

где к – константа скорости набухания, $\alpha_p$ и $\alpha_\tau$ – степень набухания после достижения равновесия и ко времени $\tau$ соответственно

После интегрирования в пределах от $\boldsymbol{\acute{\alpha}=0}$ до $\boldsymbol{\acute{\alpha}=\acute{\alpha}_\tau}$ получим уравнение кинетики набухания, подобное уравнению для кинетики ленгмюровской адсорбции:

$$\alpha_\tau = \alpha_p(1 - e^{-k\tau})$$

Скорость набухания в данный момент времени определяется наклоном касательной к кинетической кривой набухания в данной точке. Она уменьшается с ростом степени набухания. Важными характеристиками ограниченного набухания являются максимальная степень набухания (предельное набухание) $\boldsymbol{\alpha_{макс}}$ и время ее достижения $\boldsymbol{\tau_{макс}}$ определяющие способность полимера поглощать низкомолекулярную жидкость при данной температуре. Чем больше молекулярная масса полимера, тем медленнее происходит процесс набухания.

Важными термодинамическими характеристиками набухания являются *дифференциальная работа, интегральная и дифференциальная теплоты набухания.*

Она уменьшается с ростом степени набухания. Часто процесс набухания сопровождается выделением теплоты. Определение интегральной и дифференциальной теплот набухания аналогично их определению в сорбционных процессах. Разница состоит в том, что вместо степени заполнения поверхности при набухании используют степень набухания. Интегральная теплота набухания увеличивается с ростом степени набухания. дифференциальную теплоту набухания получают дифференцированием интегральной теплоты по степени набухания.

Интересно, что общий объем системы (вещество и растворитель) при набухании уменьшается. Уменьшение объема системы при набухании вещества в растворителе называется *контракцией*. Контракция изменяется подобно интегральной теплоте набухания. Контракция объясняется, как и теплота набухания, взаимодействием (сольватацией) вещества с растворителем, при котором происходит уплотнение системы. При набухании в воде первые ее молекулы, проникая в ВМС, образуют первичные гидратные слои. В результате при малых степенях набухания наблюдается набольшее изменение объема системы, как и теплоты набухания.

# Оптические свойства и методы исследования дисперсных систем

При падении луча света на дисперсную систему могут наблюдаться следующие явления:

1) прохождение света через систему;

2) Преломление света частицами дисперсной фазы;

3) отражение света частицами дисперсной фазы

4) рассеяние света (опалесценция)

5) абсорбция (поглощение) света дисперсной фазой с превращением световой энергии в тепловую.

Прохождение света характерно для прозрачных систем молекулярной или ионной степени дисперсности. Преломление и отражение света всегда наблюдаются у микрогетерогенных систем и находят свое выражение в мутности относительно грубых суспензий и эмульсий и дымов, наблюдаемой как в проходящем (прямом), так и отраженном (боковом) свете. Для коллоидных систем наиболее характерны рассеяние (дифракция) и абсорбция света.

## Рассеяние света

Светорассеяние наблюдается когда длина световой волны больше размера частиц дисперсной фазы. Если длина световой волны много меньше диаметра частицы, происходит отражение света. Следует отличать светорассеяние частицами не проводящими и проводящими электрический ток. Рассмотрим первый случай.

Рассеянный свет распространяется во всех направлениях. Интенсивность рассеянного света в разных направлениях различна. Кроме того рассеянный свет обычно поляризован.

Для сферических частиц, не проводящих электрического тока, малых по сравнению с длиной волны падающего света и отстоящих круг от друга на достаточно большом расстоянии (разбавленная система), Рэлей вывел следующее уравнение, связывающее интенсивность падающего света $I_0$ с интенсивностью света, рассеянного единицей объема системы $I_p$:

$$I_p = kCV^2I_0$$

С –численная концентрация (число частиц в 1 см$^3$ коллоидной системы), v – объем одной частицы.

Уравнение Рэлея применимо для частиц, размер которых составляет не более 0,1 длины световой волны. Из уравнения Рэлея можно сделать следующие выводы:

1. для частиц данного размера интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна концентрации золя.

2. Интенсивность рассеянного света пропорциональна квадрату объема частицы или для сферически частиц шестой степени и радиуса. В рэлеевской области уменьшение размера частиц при сохранении весовой концентрации золя ведет к соответствующему уменьшению светорассеяния.

При увеличении частиц до размера, значительно. превышающего длину световой волны, светорассеяние переходит в отражение света и по мере увеличения частиц интенсивность рассеянного света уменьшается.

3. При опалесценции под действием белого света при боковом освещении бесцветные коллоидные системы обнаруживают синеватую окраску. Поскольку величина $I$ обратно пропорциональна длине волны рассеиваются главным образом синеватые (короткие) волны. Наоборот, в проходящем свете эти коллоидные системы окрашены в красноватый цвет, так как при прохождении через коллоидный раствор из спектра в результате рассеяния выбывают лучи синего цвета. При освещении системы монохроматическим светом описанного явления, естественно, не наблюдается, так как при этом рассеянный свет может содержать только такую же волну, что и падающий. Следует заметить, что преимущественное рассеяние света с малой длиной волны объясняет цвет неба в различное время дня, также цвет морской воды. Причина голубого цвета неба днем заключается в рассеивании коротких волн солнечного света атмосферой Земли. Оранжевый или красный цвет неба при восходе или заходе Солнца объясняется тем, что утром или вечером наблюдается, главным образом, свет, прошедший через атмосферу.

4. Опалесценция золей (особенно, металлических) интенсивнее, чем растворов высокомолекулярных соединений из-за большей плотности, а следовательно, большего показателя преломления дисперсной фазы первых систем.

5. Опалесценция истинных растворов весьма незначительна. Однако светорассеяние в этих случаях может наблюдаться при применении лучей с малой длиной волны, например рентгеновских лучей (длина волны рентгеновских лучей равна 0,04—0,6 нм).

В частице, проводящей электричество, электромагнитное воле световой волны индуцирует электродвижущую силу. Следствием этого является преобразование электрической энергии в тепловую. В таких условиях короткие электромагнитные волны (от 100 до 1000 нм) практически полностью поглощаются. Эксперимент показал, что при освещении проводящих электрический ток частиц интенсивность опалесценции с уменьшением длины волны света не возрастет, а проходит через максимум, характерный для каждого металла. Кроме того, максимум сдвигается в сторону длинных (красных) волн при уменьшении степени дисперсности и в сторону коротких синих волн при ее увеличении.

## Абсорбция света

В 1760 г. Ламберт, а еще ранее Бугер, изучая рассеяние света, установили следующую зависимость между интенсивностью прошедшего света и толщиной среды, через которую этот свет прошел.

Согласно закону Бугера — Ламберта, если толщина слоя среды растет в арифметической прогрессии, то интенсивность прошедшего света уменьшается в геометрической. Иначе говоря, поглощение во всех слоях, на которые мысленно можно разделить данную среду, происходит таким образом, что каждый последующий слой поглощает ту же долю проходящего света, что и предыдущий. Бэр показал, что коэффициент поглощения растворов с абсолютно бесцветным и прозрачным растворителем пропорционален молярной концентрации *c* растворенного вещества.

Вводя значение молярного коэффициента поглощения ε в уравнение Бугера - Ламберта, получим закон Бугера — Ламберта – Бера.

$$I_{\text{п}} = I_0 e^{-\varepsilon c l}$$

Степень этого уравнения называют *оптической плотностью* раствора или *экстинкцией*. Выражение $I_{\text{п}}/I_0$ называют *светопропусканием* раствора или *относительной прозрачностью* раствора. Молярный коэффициент поглощения, являющийся постоянной, характерной для данного вещества величиной, можно легко определить, если $c = 1$ и $l = 1$.

Если ε = 0, раствор не абсорбирует света, то интенсивность прошедшего света будет равна интенсивности падающего. Молярный коэффициент поглощения ε зависит от длины волны абсорбируемого света, температуры и природы растворенного вещества и растворителя и, как правило, не зависит от концентрации раствора. Однако возможны исключения, когда ε изменяется при разбавлении раствора. Это объясняется изменением химических свойств системы — происходит гидролиз, образование гидратов или ассоциация. Закон Бугера — Ламберта — Бэра, выведенный для гомогенных систем, неоднократно пытались применить к коллоидным растворам. Опыт показал, что для золей высокой дисперсности он вполне приложим, если только слой жидкости не слишком толст, а концентрация раствора не очень большая. Размер частиц дисперсной фазы не входит в уравнение Бугера — Ламберта — Бэра, и поэтому на первый взгляд кажется что дисперсность золя не должна влиять на его способность абсорбировать свет. Однако влияние размера коллоидных частиц на абсорбцию света сказывается косвенно — через светорассеяние. Дело в том, что в рёзультате светорассеяния проходящий белый свет теряет часть, излучения (главным образом коротковолнового), что и воспринимается наблюдателем как абсорбция. В отличие от истинной абсорбции света, когда световая энергия абсорбируется системой и превращается в тепловую, такая абсорбция, вызванная светорассеянием, называется *фиктивной.*

При фиктивной абсорбции золь будет иметь в проходящем свете оранжевую окраску а в рассеянном — голубоватую. В обоих случаях окраска, конечно, не является собственно окраской вещества золя, а обусловлена рассеянием света. Исследование зависимости фиктивной абсорбции от дисперсности золя показало, что с увеличением размера частиц общее поглощение сначала растет, а затем, достигнув максимума, начинает падать Металлические золи в отношении абсорбции света, так же как и в отношении светорассеяния, обнаруживают аномальное поведение по сравнению с остальными коллоидными растворами. Как и светорассеяние, абсорбция металлическими золями достигает максимума при определенных значениях длины волны и радиуса частиц

## Окраска коллоидных систем

Очень часто коллоидные системы окрашены. Окраска драгоценных или полудрагоценных камней обусловлена присутствием в них ничтожных количеств тяжелых металлов и их окислов в состоянии коллоидной степени раздробления. Например, в естественных рубинах такими примесями являются соединения железа, в изумрудах — соединения хрома. Так называемое рубиновое стекло, изготовлявшееся еще М. В. Ломоносовым, представляет собою стекло с весьма малой примесью коллоидного золота (0,0001 %). Очень часто встречаются и окрашенные коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой. Особенно яркой окраской обладают золи металлов. Это объясняется большой разностью плотностей, а следовательно, и показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Вообще следует сказать, что интенсивность окраски золей может быть весьма высокой и значительно превышать интенсивность окраски молекулярных растворов. Например, при одинаковом содержании дисперсной фазы интенсивность окраски золя золота превосходит интенсивность окраски раствора фуксина в 400 раз. Интенсивная окраска коллоидных растворов позволяет определять ничтожные количества коллоидно раздробленного вещества. Так, желтая окраска коллоидного раствора сульфида мышьяка, которую визуально можно обнаружить при толщине слоя золя в 1 см, отвечает содержанию 1 ч. $As_2S_3$ в $8.*10^5$ ч. воды, а красный цвет золя золота заметен в таких условиях при содержании 1 ч. Au даже в $1*10^8$ ч. воды. Это обстоятельство широко используется в аналитической химии.

На окраску коллоидных систем влияют не только природа дисперсной фазы и дисперсионной среды, но и дисперсность частиц, их форма и строение, так как эти факторы влияют на рассеяние и абсорбцию света. Кроме того, окраска коллоидных систем может зависеть от способа приготовления золя и от условий его наблюдения (в проходящем и отраженном свете).

Бесцветные (белые) неметаллические золи, не проявляющие избирательной абсорбции света, в проходящем свете обычно обнаруживают оранжевую окраску, а в отраженном свете — опалесцируют голубоватым светом. Это явление, как мы уже знаем, объясняется светорассеянием и полностью соответствует закону Рэлея.

Однако существует много золей с неметаллическими частицами, обладающих специфической окраской, которая зависит от избирательной абсорбции световых лучей их частицами. Сюда, например, следует отнести золь берлинской лазури, окрашенный в интенсивно синий цвет, красный золь сульфида сурьмы и т. д. Однако по мере понижения степени дисперсности, например при коагуляция, интенсивность окраски воля снижается из-за быстрого возрастания светорассеяния. Следует, впрочем, отметить, что заметные изменения в цвете воля при коагуляции наступают лишь при тесном сближении частиц.

Наиболее сложен вопрос об окраске золей, содержащих металлические частицы. Цвет металлических золей, с одной стороны, обусловливается истинной адсорбцией света металлическими частицами, в результате которой часть световой энергии переходит в тепло, с другой стороны, на цвет металлических волей влияет и светорассеяние. Благодаря тому, что абсорбция и светорассеяние с увеличением размера частиц и длины волны света проходят через максимум, золи одного и того же металла могут иметь разнообразную окраску. Так, грубодисперсные золи золота, обладающие сравнительно малым истинным поглощением, сдвинутым в красную область спектра, и сильно рассеивающие свет с максимумом в той же красной части спектра, обычно имеют голубой цвет (в проходящем свете) и опалесцируют красным цветом (в рассеянном свете) Высокодисперсные золи золота, наоборот, обычно окрашены в красный цвет и опалесцируют голубым цветом. Это объясняется их способностью сильно абсорбировать свет с резким максимумом в желто-зеленой части спектра. Интересно, что при еще большей степени дисперсности золи золота приобретают желтый цвет.

## Форма частиц и двойное лучепреломление в потоке (Оптическая анизотропия)

На оптические свойства дисперсных систем существенное влияние оказывает форма частиц. Ранее указывалось, что при рассмотрении дисперсных систем в ультрамикроскоп анизометрия частиц проявляется в их мерцании в лучах падающего на них света.

Совершенно иной характер принимает это явление, если каким-либо способом заставить все частицы ориентироваться одинаковым образом. В этом случае появляется возможность определения формы частиц с помощью метода двойного лучепреломления. Двойное

лучепреломление впервые было обнаружено в кристаллах. Оно обусловлено анизотропией структуры и, в частности, зависимостью диэлектрической проницаемости или показателя преломления от направления в кристалле. Явление двойного лучепреломления заключается том, что при прохождении через кристалл световой луч разбивается на два, один из которых (обыкновенный) удовлетворяет обычному закону преломления и лежит в одной плоскости с падающим лучом и нормалью, а другой луч, называемый необыкновенным, проходит в кристалле под другим углом. Из кристалла выходят уже два луча, имеющих направления, параллельные первоначальному. Например, при рассматривании точки через кристалл исландского шпата, на котором впервые было обнаружено явление двойного лучепреломления (1670), наблюдается ее раздваивание. Кроме того, обыкновенный и необыкновенный лучи поляризуются во взаимно перпендикулярных направлениях. Причиной ориентации частиц в дисперсных системах могут быть электрическое, магнитное или акустическое поля, а также течение дисперсных систем.

Наибольшее распространение в исследованиях дисперсных систем получило явление двойного лучепреломления в потоке (эффект Максвелла). Это явление наблюдается в жидкостях, растворах и дисперсных системах, содержащих анизометрические или способные деформироваться молекулы и частицы.

Если система находится в покое, то она, как правило, изотропна, поскольку в ней расположены хаотически. Дезориентации частиц способствует броуновское движение, под действием которого частицы не только движутся поступательно, но и непрерывно меняют направление полуосей. При течении системы частица движется со скоростью движения слоя жидкости в котором она находится и, кроме того, вращается вокруг своего центра тяжести вследствие того, что она расположена в слоях жидкости, обладающих различными скоростями. Чем полнее гидродинамическая ориентация преодолевает юние броуновского движения, тем более резко проявляется ориентация частиц в одном направлении и тем ближе это направление к наплавлению течения. Эти зависимости позволяют наблюдать изменение степени анизотропности системы и определять анизометрию частиц.

Двойное лучепреломление в потоке может возникать вследствие разных причин. Одной из них может быть оптическая анизотропия частиц дисперсной фазы. В этом случае частицы представляют собой маленькие кристаллики. Двойное лучепреломление может проявляться и в системах с изотропными анизометрическими частицами. В таких системах оно зависит от разности между показателями преломления растворителя и вещества дисперсной фазы. Для растворов полимеров характерно так называемое эластическое двойное лучепреломление. Оно заключается в том, что сферическая форма макромолекул, которую они имеют в спокойном растворе, деформируется при его течении в вытянутые эллипсоиды вращения. Сферические клубки макромолекул в спокойном растворе изотропны, так как их звенья расположены совершенно беспорядочно. Вытянутые конфигурации обнаруживают анизотропию, так как для них характерна частичная ориентация звеньев макромолекул я направлении растяжения.

Основными параметрами двойного лучепреломления, по значениям которых можно определять форму частиц, являются показатель преломления обыкновенного и необыкновенного лучей $n_{\acute{a}}$ и $n_{\gamma}$, а также угол между направлением колебаний одного из лучей и направлением течения дисперсной системы (рис. 42) — угол гашения, который характеризует ориентацию частиц.

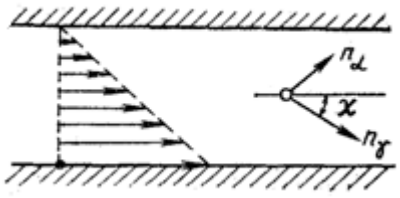



Рисунок 42 – Схема определения углов двойного лучепреломления

Для гомогенных жидкостей величина двойного лучепреломления, выражаемая разностью $n_{\acute{a}} - n_{\gamma}$, обычно пропорциональна градиенту скорости, а угол $\chi$ равен $45^0$ и не зависит от градиента скорости. В дисперсных системах двойное лучепреломление может расти с увеличением градиента скорости медленнее или быстрее, чем согласно линейной зависимости. Угол гашений х равен $45^0$ для малых градиентов скоростей и уменьшается с увеличением скорости течения, притом тем сильнее, чем длиннее частицы (лучше ориентируются вдоль течения).

Для количественного определения жидкую систему помещают в пространство между двумя коаксиальными цилиндрами, один из которых (внешний) неподвижен, а другой (внутренний) вращается с постоянной угловой скоростью. Градиент скорости можно изменять в широких пределах, изменяя скорость вращения подвижного цилиндра и подбирая соответствующие радиусы обоих цилиндров. Линейно поляризованный луч света проходит через слой дисперсной системы параллельно оси вращения. длина цилиндров определяет длину пути светового потока, проходящего через движущийся в перпендикулярной плоскости слой дисперсной системы, и тем самым величину эффекта двойного лучепреломления. Пройдя слой золя, луч света падает на второе линейно поляризующее приспособление — анализатор (например, призму Николя). Этот анализатор должен быть установлен в таком положении, чтобы направление колебаний пропускаемых им лучей было перпендикулярно направлению колебаний падающего поляризованного света. Если плоскости поляризации обоих поляризующих приспособлений соответствуют направлениям $n_{\alpha}$ и $n_{\gamma}$, то свет не проходит через анализатор. Таким образом, угол гашения x измеряется по взаимному вращению обоих скрещенных поляризующих устройств до положения, при котором освещенность поля зрения минимальна.

Величина двойного лучепреломления зависит от концентрации дисперсной фазы, которую также можно определить этим методом, используя калибровочные кривые.

## Световая и электронная микроскопия

Визуальный дисперсионный анализ возможен только для исследования чрезвычайно грубодисперсных систем, как, например, при классификации щебня по размерам. С помощью кронциркуля и других измерительных приспособлений можно измерять системы, размер частиц которых достигает до 5 мм. В то же время микроскоп, даже самый простой, позволяет исследовать частицы размером не более 0,5 мм. Таким образом, исследования — визуальное и с применением оптических методов — не перекрываются. Для исследования промежуточной области дисперсности (от. 0,5 до 5,0 мм) приходится обращаться к другим методам. Например, для анализа порошков используют ситовой анализ. Иногда можно применять обычную лупу, дающую увеличение примерно до 20 раз. Несмотря на указанные ограничения, из всех оптических методов только световая и электронная микроскопия позволяет исследовать наиболее широкий круг дисперсных систем как по дисперсности так и по агрегатному состоянию фаз.

При исследовании образцов, частицы которых имеют размеры <0,5 мкм, необходимо освещать лучами с более короткими длинами волн, чем у световых лучей. Второй возможностью увеличения разрешающей способности световых микроскопов является использование оптической системы с большой численной апертурой. Чтобы увеличить апертуру, пространство между объективом и объектом заполняют средой с большим коэффициентом преломления (часто применяют кедровое масло). Применение ультрафиолетового света и изменение апертуры позволяют снизить границу разрешающей способности микроскопа до 100 нм и менее. С помощью световой микроскопии проводят дисперсионный анализ порошков, суспензий, определяют линейные размеры зерен, кристаллов, пор, трещин в твердых материалах (в дисперсных системах «твердое в твердом»).

Определение размеров частиц с помощью микроскопа можно проводить прямым измерением, методом сравнения, методом счета и др. Для проведения прямого измерения обычно пользуются окуляр-микрометром. Он представляет собой круглую стеклянную пластинку, на которой нанесена шкала с делениями. Для дисперсионного анализа порошков и суспензий широко используется полуколичественный метод сравнения. На предметное стекло наносят контрольный образец с известным размером частиц, затем на него помещают препарат исследуемой суспензии. Частицы образцов должны находиться в одной оптической плоскости. Анализ дисперсности сводится к определению отношения размеров контрольной и исследуемой частиц.

Метод счета обычно применяется в том случае, когда частицы очень малы и точно определить их размеры не представляется возможным. Метод состоит в подсчете числа частиц *n* при известной их общей массе *m* в пробе и плотности вещества частиц р. Допускается, что частицы имеют сферическую (с радиусом *г)* или кубическую (с размером ребра *1)* форму.

При микроскопическом анализе к препарату порошка или суспензии предъявляются следующие требования: 1) он не должен содержать такое большое число частиц, чтобы контуры их накладывались; 2) вместе с тем в препарате должно быть достаточно частиц, чтобы проба была представительной; 3) частицы должны находиться в одной оптической плоскости; 4) при

приготовлении препарата не следует допускать седиментационного разделения системы, которое мешает отобрать представительную пробу.

Для дисперсионного анализа дисперсных систем в коллоидной химии широко используется *электронная микроскопия.* Ее теоретические основы во многом сходны с теорией световой микроскопии. Увеличение разрешающей способности микроскопа можно обеспечить уменьшением длины волны лучей, освещающих образец. Для достижения наибольшей разрешающей способности вместо световых лучей в электронном микроскопе используют поток электронов. В практической электронной микроскопии достигают разрешения порядка 5,0 - 10,0 нм, которое рассматривают как удовлетворительное среднее значение. Наиболее широкое распространение получила просвечивающая электронная микроскопия. Пучок электронов, попадая на образец частично поглощается им в зависимости от природы, плотности и толщины исследуемого образца, а затем полученное электронное «изображение» проходит две ступени увеличения и попадает на флюоресцирующий экран, либо регистрируется на фотопластинке. При определении размеров и формы частиц (от 5 до 500 нм) получают ряд фотографий, регистрирующих несколько сотен частиц. Существуют различные автоматические и полуавтоматические приспособления, позволяющие измерять размеры частиц на фотографии и сразу получать информацию о гистограмме на печатающем устройстве.

Существенный недостаток электронной микроскопии состоит в том, что образец нельзя наблюдать в динамических условиях, он должен высохнуть или вообще оставить только отпечаток на реплике. Поэтому по возможности следует пользоваться и электронной, и световой микроскопией, которые дополняют друг друга

## Ультрамикроскопия

Ультрамикроскопия отличается от обычной микроскопии тем, что дисперсная система, освещается сбоку мощным пучком света. Наблюдают рассеянный свет частицами, взвешенными в среде с иным показателем преломления. Образуется как бы конус Тиндаля от каждой частицы. Частицы кажутся светящимися точками на темном фоне, даже если их диаметр намного меньше разрешающей силы объектива микроскопа**.** Применение ультрамикроскопа позволяет подсчитывать число частиц, наблюдать их движение и определять размер частиц с диаметром до 2-3 нм. Ультрамикроскопия может быть использована для исследования любых дисперсных систем независимо от их агрегатного состояния фаз.

В более совершенных приборах используются специальные приспособления для освещения объектов исследования. Например, вместо щелей, которые недостаточно используют источник света и направляют его лучи на объект только с одной стороны (благодаря чему искажается форма частицы), широкое применение нашли конденсоры темного поля, устанавливаемые в простом микроскопе вместо обычных конденсоров.

В настоящее время имеются приборы выполняющие автоматически практически все операции по подсчету частиц и определению объема. Одним из таких приборов является поточный ультрамикроскоп. Золь протекает через специальную кювету в направлении оси микроскопа при боковом освещении. Проходя освещенную зону, каждая частица дает вспышку которая регистрируется счетчиком. По различной яркости частиц их можно разделить на фракции и построить кривые распределения.

## Турбидиметрия

Турбидиметрический метод исследования основан на измерении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему. Интенсивность падающего светового потока ослабляется в результате его рассеяния дисперсной системой. Если принять рассеянный свет за фиктивно поглощенный, то это позволяет получить простое соотношение, аналогичное закону Бугера — Ламберта — Бера для поглощения света молекулярными растворами.

При выводе предполагалось, что изменение интенсивности света происходит только за счет рассеяния. Поэтому уравнение справедливо для систем, которые не поглощают свет, т. е. для так называемых белых золей. Если золи еще и поглощают свет, то к величине т необходимо прибавить коэффициент поглощения. Как следует из уравнения, мутность измеряется в единицах длины в минус первой степени. Ее можно рассматривать как величину, обратную расстоянию, на котором интенсивность света снижается в ***e*** раз, т. е. до 37% от первоначального значения.

Имея калибровочный график построенный предварительно например с помощью электронного микроскопа, по экспериментально определенной величине n в соответствии с формулами Геллера можно определить размер частиц:

$D = k\lambda^{-n}$

Преимущество турбидиметрического метода исследования состоит в простоте подготовки и проведения измерений. Для турбидиметрических измерений можно использовать широко распространенные фотоэлектроколориметры, предназначенные для определения оптической плотности цветных молекулярных растворов. В основу действия большинства фотоэлектроколориметров положен принцип уравнивания двух сравниваемых световых потоков через кюветы с исследуемым и стандартным золями с помощью переменной щелевой диафрагмы. Точность турбидиметрического метода небольшая, поскольку интенсивность рассеяния (относительно малая величина) определяется по разности двух больших значений интенсивностей падающего и проходящего света. Применение метода ограничивается ,золями, отличающимися сравнительно высокой мутностью.

## Нефелометрия

Нефелометрический метод исследования основан на измерении интенсивности света, рассеянного дисперсной системой. Более высокая чувствительность и точность этого метода по сравнению с достигаемой в турбидиметрии позволяют определить не только концентрацию и размер частиц в золях, но и форму частиц, межчастичные взаимодействия и другие свойства дисперсных систем. В основе нефелометрии лежит уравнение Рэлея Зная все величины, входящие в уравнение Рэлея, объемную концентрацию дисперсной фазы *c* и определив абсолютные значения интенсивности падающего и рассеянного света, можно вычислить средний объем частицы. Абсолютные значения интенсивности падающего и рассеянного света можно найти только с помощью сложных приборов (тиндальметров), и полученные результаты требуют ведения ряда поправок. Кроме того, при определении абсолютных значений интенсивности света надо пользоваться для освещения монохроматическим светом. Поэтому гораздо большее распространение получили относительные методы нефелометрии, в которых эти трудности в значительной мере отсутствуют. При относительных измерениях опалесценцию исследуемого раствора сравнивают с опалесценцией стандартного раствора, размер частиц которого известен, и, пользуясь полученными данными, вычисляют размер частиц в исследуемой системе. Непременным условием такого определения должна быть одинаковая объемная концентрация дисперсной фазы в обоих растворах.

Так как светорассеяние сильно зависит от размера частиц, определение изменения и интенсивности опалесценции может быть успешно применено для изучения протекающих в системе процессов агрегации и дезагрегации. Для определения концентрации или размеров частиц золей, слабо рассеивающих свет, иногда также можно использовать нефелометрические методы исследования. В этом случае следует перейти от видимой части спектра к ультрафиолетовым лучам.

Светорассеяние позволяет оценивать также форму и конформацию частиц макромолекул, если их размеры сопоставимы с длиной световой волны. Для этого необходимо измерить значения интенсивности света, рассеянного под разными углами. Основной экспериментальной трудностью измерений является очистка исследуемых объектов от пыли, создающей недопустимый фон рассеянного света. Для этой цели используют стеклянные и полимерные фильтры.

Нефелометр (тиндалиметр) аналогичен фотоэлектроколориметру. Принципиальное отличие состоит в том, что в нефелометре источник света располагается так, чтобы падающий световой поток был направлен под углом к потоку регистрируемого рассеянного света. Для установления абсолютных значений интенсивности света при исследовании формы частиц и межчастичных взаимодействий на дальних расстояниях применяют монохроматический свет, кроме того, в приборе предусмотрена возможность регистрировать интенсивность рассеянного света под разными углами. Прибором для регистрации служит фотоумножитель.