

**Владимирский государственный университет**

**И. А. КРАСИЛЬНИКОВА В. Ю. ЧУХЛНОВ**

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ  
И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ**

**Учебно-практическое пособие**

**Владимир 2026**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Владимирский государственный университет  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

И. А. КРАСИЛЬНИКОВА В. Ю. ЧУХЛНОВ

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Учебно-практическое пособие

*Электронное издание*



Владимир 2026

ISBN 978-5-9984-2203-4

© ВлГУ, 2026

УДК 544.7

ББК 24.6

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, член-корреспондент  
Российской академии архитектуры и строительных наук  
профессор Ивановского государственного

политехнического университета

*B. E. Румянцева*

Кандидат химических наук

доцент кафедры биологического и географического образования

Владимирского государственного университета

имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых

*C. Ю. Морев*

Издаётся по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

**Красильникова, И. А.** Поверхностные явления и дисперсные системы [Электронный ресурс] : учеб.-практ. пособие / И. А. Красильникова, В. Ю. Чухланов ; Влад. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2026. – 131 с. – ISBN 978-5-9984-2203-4. – Электрон. дан. (2,47 Мб). – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц ; Windows XP/7/8/10/11 ; Adobe Reader ; дисковод CD-ROM. – Загл. с титул. экрана.

Представлены основные сведения традиционного курса коллоидной химии. В каждой главе содержится подробная информация о соответствующих темах, включающая как теоретические основы, так и методологические рекомендации по выполнению лабораторных исследований. Для закрепления материала студентам предлагаются лабораторные работы, тестовые задания, а также контрольные вопросы, предназначенные для систематической проверки усвоенных знаний и промежуточных результатов обучения.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 04.03.01 «Химия», 06.03.01 «Биология», 18.03.01 «Химическая технология».

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Ил. 34. Табл. 7. Библиогр.: 12 назв.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
Глава 1. ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ .....	8
1.1. Конденсационные методы .....	9
1.2. Методы диспергирования .....	17
1.3. Пептизация .....	21
Лабораторная работа № 1. Получение коллоидных систем и изучение их свойств .....	22
Глава 2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ .....	27
2.1. Адсорбция. Уравнение Гиббса .....	29
2.2. Адсорбция на границе раздела газ – жидкость .....	31
2.3. Расчет величины адсорбции и построение изотермы адсорбции по Гиббсу .....	34
2.4. Адсорбция поверхностно-активных веществ на границе раздела твердое тело – раствор .....	38
2.5. Методы определения поверхностного натяжения .....	42
Лабораторная работа № 2. Исследование связей между поверхностным натяжением и адсорбцией .....	44
Глава 3. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ .....	48
3.1. Молекулярно-кинетическая теория .....	48
3.2. Дисперсионный анализ грубодисперсных порошков методом седиментации. Основы седиментационного анализа .....	55
3.3. Обработка кривой оседания полидисперсной системы. Построение интегральной и дифференциальной кривых .....	62
Лабораторная работа № 3. Суспензии. Дисперсионный анализ порошков методом седиментации .....	64
Глава 4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ....	69
Лабораторная работа № 4. Оптические методы изучения дисперсных систем .....	75

Глава 5. ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ .....	80
5.1. Растворы мицеллообразующих ПАВ .....	80
5.2. Экспериментальное определение критической концентрации мицеллообразования .....	85
5.2.1. Метод поверхностного натяжения.....	87
5.2.2. Кондуктометрический метод.....	87
5.3. Изоэлектрические свойства лиофильных систем.....	88
Лабораторная работа № 5. Кондуктометрическое исследование критической концентрации мицеллообразования растворов поверхностно-активных веществ.....	92
Лабораторная работа № 6. Определение изоэлектрической точки желатина .....	93
 Глава 6. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА.....	97
Лабораторная работа № 7. Изучение реологических свойств растворов поверхностно-активных веществ.....	106
 Глава 7. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ.....	
7.1. Особенности коагуляции лиофобных золей .....	112
7.2. Основные положения теории устойчивости лиофобных золей.....	113
7.3. Механизмы электролитной коагуляции .....	117
Лабораторная работа № 8. Определение порога коагуляции .....	120
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ.....	122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	128
РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	130

## ВВЕДЕНИЕ

Неоднородность и гетерогенность – первостепенные параметры, характеризующие многие природные и искусственные тела, материалы, вещества. Многофазность проявляется во всех агрегатных состояниях: газообразном (аэрозоли: туман, облака, пыль, дым; газовые эмульсии и пены), жидким (капли в туманах; эмульсии: нефть, крем, молоко, кровь; суспензии и золи: пульпа, ил, взвесь), твердом (микрокристаллы, волокна, капиллярно-пористые тела: грунты, керамические материалы, пенополимеры, пемза, древесные материалы, картон, ткани, уголь, зерно, кожа и многие другие). Все многофазные тела с точки зрения химии являются дисперсными системами.

Гетерогенные дисперсные тела характеризуются комплексом сорбционных, молекулярно-кинетических, оптических, электрических, структурно-механических и реологических свойств, определяемых взаимодействием дисперсных частиц с окружающей дисперсионной средой через такие поверхностные явления, как смачивание, адгезия, адсорбция, а также электрическими эффектами и когезией. Кроме того, на эти свойства оказывают влияние внутренние факторы системы, включая химический состав фаз, структуру и размеры коллоидных частиц.

Поверхностные явления в дисперсных системах действительно имеют принципиальное значение, так как большая общая площадь поверхности дисперсных частиц влияет на различные физико-химические свойства таких систем. Из-за малых размеров частиц доля поверхности по сравнению с объемом становится значительной, что ведет к увеличению влияния поверхностных эффектов на функционирование системы. Изучение физико-химических процессов на поверхности раздела фаз и разработка методов их регулирования представляют собой важное направление исследований.

Поверхностные явления и межфазные взаимодействия дисперсной системы представляют собой комплексную задачу, которая охватывает несколько научных областей, включая химию и физику поверхности, капиллярные эффекты, термодинамику, адсорбцию, электрохимию

и др. Данные физико-химические явления исследуются в научном направлении «Коллоидная химия», которую принято считать одной из ключевых фундаментальных естественных наук, обладающих выраженным междисциплинарным характером. Она активно взаимодействует с такими областями знаний, как физика, биология, медицина и химическая технология, обеспечивая развитие этих направлений за счет интеграции теоретических основ и практических методов исследования.

Коллоидная химия, объектами исследований которой являются реальные тела, завершает цикл фундаментальных химических дисциплин у студентов, обучающихся по химико-технологическим направлениям. Она объединяет все химические дисциплины, так как изучает как органические, так и неорганические объекты, использует разнообразные физико-химические методы исследований.

В рамках исследований дисперсных систем особое внимание уделяется изучению их разнообразных характеристик, среди которых выделяются вязкость, текучесть, пластичность, стабильность и прочие параметры, которые зависят от особенностей межфазных границ, степени дисперсности, а также присутствия поверхностно-активных веществ (ПАВ). Эти системы широко используются в химической технологии, где они применяются для процессов измельчения сырья и промежуточных продуктов, обогащения и т. д. Дисперсные системы включают в себя суспензии, порошки, эмульсии, туманы и пыли, а также пористые адсорбенты и катализаторы. Реологические законы, описывающие поведение дисперсных систем, имеют важное значение в ряде промышленных отраслей, таких как производство керамических изделий, цемента, продуктов питания и медицинских препаратов.

Коллоидная химия аналогично всем химическим наукам основана, прежде всего, на экспериментах и установленных свойствах тел и материалов. Для овладения ею недостаточно только теоретической подготовки; знание идей и законов коллоидной химии не позволяет в достаточной степени овладеть всеми необходимыми компетенциями. Важно также приобрести навыки лабораторных методов исследования, научиться использовать современное оборудование, анализировать результаты экспериментов и формулировать правильные выводы.

Цель данного учебно-практического пособия – помочь студентам освоить методы экспериментального исследования поверхностных фи-

зико-химических явлений и свойств дисперсных систем. В этом руководстве собраны лабораторные работы, задачи и контрольные вопросы по всем основным разделам курса колloidной химии.

Для успешного освоения колloidной химии необходимо обладать следующими практическими навыками:

1. Умением работать с современным лабораторным оборудованием. Это включает в себя знание принципов работы, правил безопасности и техник использования различных инструментов и устройств, таких как микроскопы, центрифуги, фотоколориметры и др.

2. Навыками проведения экспериментов. Студентам необходимо знать, как правильно подготовиться к эксперименту, провести его и проанализировать полученные данные. Они должны уметь интерпретировать результаты и делать на их основе обоснованные выводы.

3. Умением обрабатывать и предоставлять результаты: строить графики и систематизировать данные таблиц в том числе с использованием компьютерных программ для анализа данных, оформлять отчеты о выполненных лабораторных работах.

4. Умением решать теоретические и практические задачи, связанные с колloidной химией, а также отвечать на контрольные вопросы и выполнять лабораторные работы.

5. Способностью применять знания в реальных ситуациях. Это подразумевает понимание того, как теория применяется на практике, и умение адаптироваться к различным условиям и ситуациям.

Приведенный материал направлен на усвоение обучающимися основных понятий, законов и теорий колloidной химии; овладение умениями проводить химический эксперимент, производить расчеты на основе химических формул веществ и уравнений химических реакций; на развитие познавательных интересов и интеллектуальных способностей.

Для сознательного выполнения лабораторных работ, решения задач, прохождения текущего и промежуточного контроля в помощь студенту в каждой главе книги представлен необходимый теоретический материал. В лабораторных работах приведены цель работы, необходимые оборудование и реактивы, описание проведения эксперимента и фиксируемые свойства исследуемых систем, порядок обработки экспериментальных данных.

## Глава 1. ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Коллоидное состояние – это состояние вещества, в котором частицы имеют размер от 1 до 1000 нанометров и равномерно распределены в другой среде, такой как жидкость или газ. Коллоидные системы могут состоять из различных типов частиц, таких как твердые частицы, капли жидкости или пузырьки газа, которые диспергированы в другой среде. Коллоидные системы можно отличить от истинных растворов по некоторым признакам. Например, коллоидные частицы не могут проходить через полупроницаемую мембрану, в отличие от молекул истинных растворов. Кроме того, коллоидные системы могут демонстрировать явление рассеяния света, известное как эффект Тиндаля, который служит характерным признаком коллоидных систем.

Основные условия для получения дисперсных систем, независимо от используемых методов синтеза, следующие:

- 1) размеры частиц исходного вещества (сырья для приготовления) должны быть в коллоидном диапазоне;
- 2) в момент синтеза коллоидной системы частицы дисперсной фазы должны быть плохо растворимы в окружающей их дисперсионной среде;
- 3) в системе необходимо присутствие стабилизаторов, которые на поверхности формирующихся коллоидных частиц образуют ионно-гидратную оболочку, препятствующую слипанию частичек при их взаимном столкновении в растворе. Стабилизаторы могут быть специально добавлены в систему или образовываться в результате взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой.

Дисперсные системы занимают промежуточное положение между макроскопически гетерогенными системами и молекулярными растворами, представляющими собой гомогенные системы. Размерное положение коллоидных систем открывает возможность их получения различными методами, среди которых можно выделить три основных подхода.

1. Диспергирование макроскопической фазы, при котором происходит механическое измельчение грубодисперсных систем до частиц размером порядка нескольких микрометров. Этот метод основан на разрушении крупных структур до более мелких фракций, что приводит к образованию высокодисперсной среды.

2. Конденсация из истинных растворов низкомолекулярных соединений либо однокомпонентных гомогенных систем. В данном случае процесс образования дисперсной системы осуществляется за счёт объединения молекул в более крупные агрегаты, что может происходить под воздействием различных факторов, таких как изменение температуры, давления или концентрации реагентов.

3. Пептизация, которая представляет собой специфический способ восстановления дисперсного состояния системы после её коагуляции. Коагуляция приводит к агрегации частиц и формированию осадка, который затем подвергается обработке с целью возвращения ему дисперсных свойств. Этот процесс включает в себя использование специальных веществ – пептизаторов, а также интенсивное перемешивание системы.

Каждый из перечисленных методов имеет свои особенности и применяется в зависимости от конкретных условий и требований к получаемым дисперсным системам.

### **1.1. Конденсационные методы**

Формирование дисперсных систем из истинных растворов низкомолекулярных соединений базируется на совокупности физических или химических процессов, стимулирующих образование зародышей новой фазы.

Инициирующим условием для начала процесса образования новой фазы является достижение состояния пересыщения в системе, будь то раствор или пар. При достижении критического уровня насыщенности и возникновении локальных флуктуаций плотности образуются кластеры молекул, которые становятся центрами зарождения новой фазы. Граница раздела между новой и старой фазами определяет характер дальнейшего развития этого процесса.

Пересыщение возникает при условии, когда концентрация растворённого вещества превышает равновесную концентрацию при данных условиях температуры и давления. Это состояние нестабильно, так как система стремится вернуться к состоянию равновесия. Основные факторы, влияющие на возникновение пересыщения:

1. Температура. Изменение температуры может привести к изменению растворимости вещества. Например, при охлаждении горячего насыщенного раствора, часть вещества может выйти из раствора, создавая состояние пересыщения.

2. **Давление.** Повышение давления также может способствовать увеличению растворимости некоторых веществ, особенно газов. Если давление снижается, то растворимость уменьшается, что приводит к пересыщению.

3. **Концентрация.** Добавление большего количества растворяемого вещества в систему сверх предела его растворимости создаёт пересыщенное состояние.

4. **Скорость охлаждения/нагревания.** Быстрое изменение температуры может создать ситуацию, когда вещество не успевает перейти в новую фазу, что также ведёт к пересыщенному состоянию.

5. **Отсутствие центров кристаллизации.** Если в системе отсутствуют центры кристаллизации (например, твёрдые частицы или дефекты на стенках сосуда), то пересыщенный раствор может оставаться стабильным дольше обычного времени.

6. **Влияние примесей.** Наличие примесей в растворе может изменять точки насыщения и создавать условия для пересыщенных состояний.

Таким образом, пересыщенность возникает тогда, когда система выходит за пределы своих нормальных условий существования, и это обычно связано с изменением одного или нескольких параметров, таких как температура, давление, концентрация или наличие центров кристаллизации.

Гомогенная конденсация колloidных систем протекает в четыре последовательных этапа:

- флуктуация плотности и концентрации раствора истинного раствора низкомолекулярного соединения, приводящая к образованию микроскопических областей с повышенной плотностью или концентрацией;

- образование зародыша, начинающееся после превышения критического значения концентрации в микроскопических областях; зародыши представляют собой начальное скопление молекул, которое может стать основой для дальнейшей конденсации;

- достижение зародышем критического размера, после которого он начинает стабильно расти, превращаясь в полноценную частицу новой фазы внутри однородной среды; если размер зародыша меньше критического, то вероятность его распада выше вероятности роста;

- рост новой фазы – частица продолжает расти за счёт присоединения дополнительных молекул вещества, этот процесс продолжается

до тех пор, пока система не достигнет состояния термодинамического равновесия, при котором концентрация вещества в старой и новой фазах станет одинаковой.

Для гомогенной конденсации характерны следующие особенности:

1. Высокая чувствительность к условиям. Гомогенная конденсация сильно зависит от температуры, давления и концентрации. Даже незначительные изменения этих параметров могут существенно повлиять на скорость и характер процесса.

2. Энергетические барьеры. Для появления зародышеобразования необходимо преодолеть определенные энергетические барьеры, связанные с созданием новой поверхности раздела фаз. Это делает гомогенную конденсацию менее вероятной по сравнению с гетерогенной, где эти барьеры снижены благодаря наличию готовых поверхностей.

3. Спонтанность. Гомогенная конденсация происходит самопроизвольно и равномерно по всему объему среды, что делает ее сложным объектом для контроля и управления.

Гетерогенная конденсация отличается от гомогенной тем, что новая фаза формируется не в объеме жидкости или газа, а на границе раздела фаз, где уже имеются твердые поверхности, которые могут включать в себя частицы посторонних веществ, стенки сосудов или любые другие объекты, находящиеся в контакте с системой. Процесс гетерогенной конденсации в основном схож с гомогенной и включает следующие ключевые этапы:

- адсорбцию молекул на твердой поверхности, вызванную взаимодействием молекул с поверхностью через различные силы (ван-дер-ваальсовые взаимодействия, водородные связи или химические связи);
- формирование зародыша, начинающееся после того как достаточное количество молекул адсорбируется на поверхности; зародыши увеличиваются до тех пор, пока их размер не достигнет критического значения, после которого они становятся устойчивыми и продолжают расти дальше;
- активный рост новой фазы; процесс продолжается до тех пор, пока вся избыточная энергия системы не будет исчерпана и система не придет в состояние термодинамического равновесия.

Гетерогенную конденсацию часто используют в различных технологических процессах, поскольку во время синтеза она позволяет контролировать форму и размер новых фаз. Кроме того, этот метод требует меньших затрат энергии по сравнению с гомогенным процессом,

так как для образования зародышей новой фазы не требуется преодоление энергетических барьеров, связанных с образованием новых поверхностей.

Завершающим этапом формирования лиофобного золя является адсорбция стабилизатора и возникновение слоя противоионов. В ходе самопроизвольной кристаллизации наблюдается снижение свободной энергии системы. На этапе образования лиофобного золя через кристаллизацию ключевую роль играют два фактора: скорость диффузии вещества от маточной фазы к поверхности частиц и скорость присоединения молекул на этой поверхности. В реальных системах часто не наблюдается значительных кинетических барьеров для кристаллизации при низких пересыщениях, что обусловлено дефектами в структуре кристаллов. Размеры частиц в дисперсной фазе в конечном итоге регулируются соотношением скорости образования и скорости роста зародышей: чем выше скорость образования, тем больше число зародышей и тем меньше материала остается для дальнейшего роста.

Гетерогенная нуклеация может быть более эффективным механизмом образования новой фазы, чем гомогенная нуклеация. Кроме того, шероховатость поверхности также может играть решающую роль в образовании новой фазы, поскольку она может уменьшить работу образования зародышей и сделать процесс более энергетически выгодным.

Физическая конденсация представляет собой процесс перехода вещества из газообразного состояния в жидкое или твёрдое под воздействием определённых условий. Примером физической конденсации можно назвать образование облаков и тумана вследствие понижения температуры и превышения давления пара над жидкостью (или твёрдым телом) и значением равновесного парциального давления.

В физической конденсации применяются следующие методы: прямое охлаждение паров жидкости или адиабатическое расширение, замена растворителя, а также использование экспериментальных методов и приборов для изучения свойств материалов. Среди методов выделяются такие, как спектроскопия с различными видами излучений, исследование теплового отклика, включая удельную теплоемкость и теплопроводность, а также эксперименты с рассеянием рентгеновских лучей, оптических фотонов и нейтронов. Кроме того, в физической конденсации используются методы вакуумно-дугового нанесения покрытий, осаждения пленок и покрытий на подложку, а

также метод конденсации из плазмы с применением металлических катодов. Эти методы позволяют получать пленки различного состава и структуры, а также управлять параметрами процесса конденсации.

Физическая конденсация играет важную роль в химических технологиях и процессах, где необходимо преобразование веществ из одного агрегатного состояния в другое. Основные области ее применения следующие:

- получение маскирующих аэрозолей. При охлаждении паров некоторых веществ, таких как пентаоксид фосфора или оксид цинка, образуется плотная аэрозольная завеса. Этот метод используется для создания маскирующих дымовых экранов, которые могут применяться в военной технике или для защиты от химического воздействия;

- очистка газов. Физическая конденсация может использоваться для удаления нежелательных компонентов из газовых смесей. Например, при снижении температуры газа до точки росы некоторые компоненты могут сконденсироваться, отделившись от основного потока газа. Это особенно полезно в процессе очистки промышленных выбросов или для выделения ценных продуктов из смеси газов;

- производство порошков и наноматериалов. Метод конденсации часто применяется для получения высокодисперсных порошков металлов, оксидов и других материалов. Пары вещества охлаждаются, вызывая конденсацию мельчайших частиц, которые затем собираются в виде порошка. Такие материалы находят широкое применение в катализе, электронике и производстве композитов;

- криогенная техника. В криогенике физические процессы конденсации играют ключевую роль. Криоконденсаторы используются для отделения летучих компонентов из сложных смесей, например при разделении воздуха на азот и кислород. Также этот метод применим для хранения и транспортировки сжиженных газов, таких как водород или гелий;

- исследование кинетики реакций. Конденсация может происходить в ходе химических реакций, когда продукты реакции переходят из газообразного состояния в жидкость или твердое тело. Изучение скорости этих процессов помогает понять механизмы реакций и оптимизировать условия проведения химических синтезов.

Физическая конденсация является важным инструментом в арсенале химика-технолога. Она позволяет эффективно контролировать

переход веществ между агрегатными состояниями, обеспечивая точность и чистоту получаемых продуктов.

Пропускание паров вещества через жидкую среду, содержащую стабилизатор, позволяет создать устойчивый золь – коллоидный раствор. Примером может служить пропускание паров ртути, серы или селена через холодную воду, что приводит к образованию их коллоидных растворов. Такой эффект обусловлен образованием частиц вещества в ходе конденсации пара, размер которых находится в пределах 1–10 нм, что характерно для частиц в коллоидах.

Однако этот метод обычно приводит к созданию систем с неравномерным размером частиц и высокой степенью дисперсности. Это связано с тем, что частицы вещества, которые образуются в результате конденсации паров, могут иметь разные размеры и формы, что приводит к образованию системы с неравномерным размером частиц.

Методы замены растворителя, как и предыдущие, относящиеся к физической конденсации, базируются на изменении параметров системы, при котором химический потенциал компонента в дисперсионной среде становится выше равновесного, а тенденция к переходу в равновесное состояние приводит к формированию твердой фазы. Методы замены растворителя позволяют управлять химическим потенциалом компонентов, что способствует образованию дисперсных систем. При этом процесс замены растворителя может происходить различными путями, включая диффузию, испарение или осаждение, что позволяет контролировать размер и морфологию образуемых коллоидных частиц. Например, при замене полярного растворителя на неполярный происходит снижение растворимости дисперсной фазы, что может привести к её концентрации и образованию новых частиц. Кроме того, в процессе замены растворителя важно учитывать механизмы взаимодействия между дисперсной фазой и растворителем, а также влияние добавленных стабилизаторов. Эти факторы определяют не только стабильность получаемой коллоидной системы, но и её реакционную способность. Таким образом, выбор растворителя и условий его замены напрямую влияет на качество и свойства конечного продукта.

Методы замены растворителей широко используются в синтезе наночастиц и других коллоидных систем. Они позволяют получать золи с заданными характеристиками для применения в таких областях, как фармацевтика, косметология и нанотехнологии. В итоге точное

управление условиями замены растворителя открывает новые возможности для создания функциональных материалов с уникальными свойствами.

Химическая конденсация представляет собой процесс образования новой фазы из раствора с избыточной концентрацией, в результате которого возникает дисперсная фаза в ходе химических превращений. Таким образом, любое взаимодействие, вызывающее возникновение новой структуры, способствует формированию коллоидного раствора. При конденсации формируются коллоидные структуры, которые представляют собой процесс кристаллизации, где появившиеся элементы служат малыми кристаллическими образованиями.

В целом этот метод позволяет получать высокодисперсные системы с контролируемыми свойствами, что важно для различных приложений в химии, физике и материаловедении.

Скорость образования зародышей зависит от степени пересыщения раствора, при этом наличие мелких посторонних частиц способствует началу кристаллизации. Ранние кристаллы достигают больших размеров, в то время как более поздние остаются мелкими. Результатом такого процесса является полидисперсность коллоидной системы.

Для достижения высокой дисперсности необходимо, чтобы скорость зарождения зародышей была значительно выше скорости их роста. Важными факторами в методе химической конденсации следует назвать концентрацию реагентов, скорость добавления и температуру.

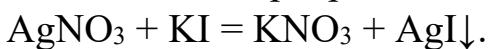
Для получения высокодисперсных систем необходимо создать условия, при которых частицы одного компонента равномерно распределяются в растворе другого компонента. Это можно получить, добавляя концентрированный раствор одного компонента в разбавленный раствор другого при интенсивном перемешивании, что позволяет частицам равномерно распределяться и образовывать стабильную дисперсию.

При этом важно отметить, что добавление концентрированного раствора в разбавленный раствор дает возможность избежать образования крупных агрегатов и получить более однородную дисперсию. Кроме того, усиленное перемешивание помогает предотвратить образование гетерогенных зародышей и способствует образованию более стабильных частиц.

В процессе формирования коллоидного раствора необходимо контролировать размер зародышей в диапазоне от 1 до 1000 нм, что

требует наличия стабилизатора, который может быть как одним из реагентов, так и посторонним элементом. Стабилизация коллоидной системы происходит за счет создания двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности частиц и формирования вокруг них ионно-сольватной оболочки. Это означает, что на поверхности частиц возникает электрический заряд, который отталкивает другие частицы с таким же зарядом, предотвращая их слипание и агрегацию. Кроме того, вокруг частиц образуется слой ионов и молекул растворителя, который также способствует стабилизации системы.

И образование ДЭС, и формирование ионно-сольватной оболочки протекают самопроизвольно. Рассмотрим синтезирование коллоидных систем методом химической конденсации на примере образования золя иодида серебра

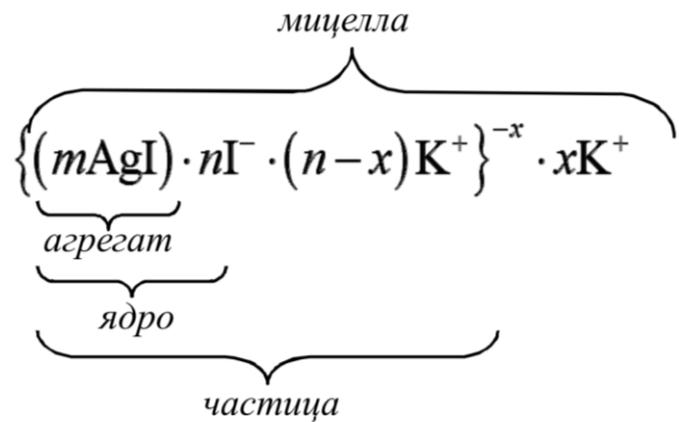


При медленном добавлении раствора  $\text{AgNO}_3$  в раствор  $\text{KI}$  каплями молекулы  $\text{AgI}$  начинают агрегацию. Поскольку малорастворимые соли имеют меньшую энергию гидратации по сравнению с энергией кристаллической решетки, возникает процесс адсорбции ионов  $\text{I}^-$ , которые находятся в избытке из-за  $\text{KI}$ . Эти ионы помогают формировать кристаллическую решетку и находятся на поверхности твердых агрегатов, придавая им заряд, что делает их потенциалопределяющими. Согласно правилу Фаянса, первыми на твердой поверхности адсорбируются те ионы, которые способны достраивать кристаллы или их изоморфы. Агрегат с адсорбированными ионами образует ядро мицеллы, которое имеет заряд и притягивает противоионы, в данном случае ионы  $\text{K}^+$ . Часть этих противоионов находится близко к ядру и движется с ним в электрическом поле, образуя коллоидную частицу с отрицательным зарядом. Остальные противоионы формируют диффузный слой и слабо связаны с ядром. Процесс адсорбции играет ключевую роль в формировании мицелл.

В данном случае можно написать формулу мицеллы, показанную на рисунке.

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

(диффузный слой) отстает и движется, по сути, коллоидная частица. Она имеет заряд, величина его равна  $\zeta$ -потенциалу, а знак совпадает с зарядом ядра. В данном случае он отрицательный.



Строение мицеллы

Когда в избытке добавляется  $\text{AgNO}_3$  к раствору  $\text{KI}$ , на поверхности мицелл адсорбируются положительно заряженные ионы  $\text{Ag}^+$ , и мицелла получает положительный заряд, а противоионами будут ионы  $\text{NO}_3^-$ . Полученная коллоидная частица выражается формулой  $\{(m\text{AgI}) \times n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^- \}^{+x} \cdot \text{NO}_3^-$ .

## 1.2. Методы диспергирования

Диспергирование – это процесс измельчения твердых или жидких однородных материалов в инертной среде, который приводит к значительному увеличению дисперсности, распределению в дисперсионной среде и образованию дисперсных систем.

На заключительном этапе формирования дисперсной системы происходит адсорбция стабилизатора, который затем образует слой противоионов. Это может произойти при высоких значениях межфазной энергии, что приводит к образованию термодинамически неустойчивой системы. Диспергирование может быть использовано для создания различных типов дисперсных систем, таких как коллоидные растворы, суспензии и эмульсии.

Природные процессы диспергирования непрерывно протекают под влиянием разнообразных естественных факторов. Гидродинамические и аэродинамические воздействия, такие как прибой океанов, морей

и озёр, текущие воды рек и ветровые потоки, способствуют постоянному дроблению горных пород, начиная от массивных скал и заканчивая мелкими валунами, галькой, песком и даже частицами коллоидной фракции. Ледниковые массы также активно участвуют в процессе эрозии, истирая лежащие под ними горные породы.

Измельчение крупных частиц до более мелких размеров может осуществляться различными способами: механическое измельчение (использование мельниц, дробилок и других устройств для разрушения крупных частиц), ультразвуковое диспергирование (применение ультразвуковых волн для разрушения агрегатов и агломератов), электро-гидравлическое диспергирование (воздействие электрических разрядов на жидкость, содержащую крупные частицы).

В процессе диспергирования твердые материалы подвергаются деформации, образуя микротрешины, особенно в слабых местах кристаллической решетки. Адсорбция поверхностно-активных веществ упрощает этот процесс, проникая в микротрешины и уменьшая силы сцепления на поверхности. Эффект, отмечающий такое облегчение диспергирования, называется эффектом Ребиндера, а вещества, способствующие ему, – понизителями прочности. Этот феномен значим не только для синтеза дисперсных систем, но и при обработке металлов, горнопроходочных работах.

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

$$W = W_1 + W_2 = K \cdot V + \sigma^* \cdot \Delta s,$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности, равный работе деформирования единицы объема твердого тела;  $\Delta s$  – новая образующаяся поверхность;  $V$  – объем измельченного материала;  $\sigma^*$  – удельная работа измельчения.

В процессе диспергирования система приобретает избыток свободной энергии, что приводит к самопроизвольным процессам, направленным на уменьшение этой энергии. В результате частицы начинают агрегироваться (объединяться), что уменьшает общую поверхность дисперсной фазы. Конечный размер частиц определяется балансом между процессами дробления и агрегации.

При механическом измельчении образуются порошки с размерами частиц, не превышающими несколько микрометров, поскольку в

процессе также происходит склеивание. Введение третьего компонента, например понизителя твердости, может увеличить дисперсность, однако системы, где частицы меньше 1 мкм, редко образуются.

Диспергирование механическим измельчением осуществляется в лабораториях и на производстве с использованием различных установок, таких как дробилки и коллоидные мельницы, применяемые в различных отраслях: производство насыпных строительных материалов, минеральных красок, графита, лекарств, продуктов питания.

Электрические методы, например электрораспыление, также находят применение, позволяя получать коллоидные частицы. Метод электрораспыления заключается в создании электрического разряда между металлическими электродами, предназначенными для диспергирования, и водной средой. Электрическая дуга вызывает испарение металла электродов, превращая его в пар, который впоследствии конденсируется в дисперсионной среде, формируя коллоидные частицы. Эта технология сочетает элементы диспергационных и конденсационных подходов. Современные модификации данного метода позволяют получать не только гидрозоли, но и органозоли. Одним из примеров практического применения является получение золя гидроксида железа, используемого для очистки речных вод.

Современные технологии производства используют разрушающие эффекты ультразвукового воздействия для получения различных гетерогенных материалов. Этот метод способствует получению органозоли легкоплавких металлов и сплавов, гидрозоли серы, гипса, графита, различных полимеров, гидроксидов металлов. Ультразвуковое воздействие позволяет контролировать размер частиц и фазовый состав получаемых материалов, сократить продолжительность процесса производства, что служит важным фактором в производстве высококачественных материалов.

Иногда твердые тела или жидкости могут самопроизвольно распадаться в жидкой среде, создавая термодинамически устойчивые двухфазные коллоидные или микрогетерогенные системы. Такие системы предложено называть лиофильными коллоидами, поскольку в них достаточно сильно выражено взаимодействие между дисперской фазой и средой. К этой группе относятся микроэмulsionи; критические эмульсии, возникающие самопроизвольно при температурах, близких к критическим; высокодисперсные золи парафина в углеводородах и мицеллообразующие ПАВ.

В контексте диспергирования важно учитывать не только механические и физико-химические процессы, но и влияние условий окружающей среды. Температура, давление и наличие различных добавок могут значительно изменить динамику агрегации и дробления. При изменении температуры, например, изменяются вязкостные свойства дисперсионной среды, что может привести к изменению скорости процессов. Введение поверхностно-активных веществ способствует снижению межфазного напряжения, что в итоге способствует получению более стабильных, термодинамически устойчивых коллоидных систем, которые могут существовать длительное время без заметных изменений.

Самодиспергирование не достигает молекулярного уровня. Например, при разведении эмульсий водой отдельные молекулы углеводородов не могут сохраняться в системе из-за их неспособности растворяться в воде. Поэтому образовавшиеся молекулы немедленно объединяются в капли. Таким образом, параллельно идут два взаимообратных процесса: растворение до молекулярного состояния и объединение молекул в агрегаты, способные адсорбировать поверхностно-активные вещества. Установление динамического равновесия между этими процессами приводит к формированию стабильной равновесной эмульсии.

Часто используются комбинации методов диспергирования для достижения оптимальных характеристик. Например, механическое измельчение может сочетаться с ультразвуковым воздействием для более тщательного контроля размеров частиц и их однородности. В фармацевтической промышленности особенно актуально соблюдение строгих норм и стандартов, так как стабильность дисперсных систем критически важна для безопасности и эффективности лекарственных препаратов.

Ещё одним значимым направлением следует назвать использование нанотехнологий, позволяющих получать частицы размером менее 100 нм. Наноразмерные материалы обладают уникальными свойствами, которые делают их особенно привлекательными для применения в электронике, медицине и биологии. Исследования в этой области продолжаются, открывая новые горизонты и возможности для создания сложных дисперсных систем.

### 1.3. Пептизация

Пептизация – это процесс, обратный коагуляции, при котором осадок, образовавшийся в результате коагуляции, возвращается в дисперсное состояние путём перемешивания. Существует несколько способов пептизации, в том числе: перемешивание осадка с растворителем; добавление поверхностно-активных веществ для стабилизации дисперсии; изменение pH или температуры раствора для стабилизации дисперсии; использование ультразвука или других методов механической обработки для разрушения агрегатов и стабилизации дисперсии. Пептизация может быть достигнута путем добавления определенных химических веществ, таких как полимеры или другие стабилизаторы, которые могут помочь стабилизировать дисперсию и предотвратить коагуляцию.

Осадок, образовавшийся в результате коагуляции, может возвращаться в дисперсное состояние с помощью электролита. Это происходит потому, что электролит изменяет заряд частиц, что приводит к их стабилизации и предотвращению коагуляции. В частности, электролит взаимодействует с частицами, образуя двойной электрический слой, который препятствует их агрегации и коагуляции.

Для успешного проведения пептизации необходимо соблюдение ряда условий, обеспечивающих восстановление дисперсного состояния системы после коагуляции. Основные факторы включают: наличие пептизатора, температуру раствора, pH среды, наличие перемешивания, время контакта, состав дисперсионной среды, размер и форму частиц.

Пептизатор — это вещество, которое способствует восстановлению дисперсности системы. Обычно это поверхностно-активные вещества, электролиты или другие химические соединения, способные снижать межфазное натяжение и предотвращать повторную коагуляцию частиц.

Температура играет важную роль в процессе пептизации. Оптимальная температура зависит от природы пептизированного материала и используемого пептизатора. Часто повышение температуры ускоряет процесс, но чрезмерное нагревание может привести к дестабилизации системы.

Значение pH влияет на заряд частиц и активность пептизаторов. Для некоторых систем важно поддерживать строго определенный уровень кислотности или щелочности, чтобы обеспечить эффективное взаимодействие пептизирующих агентов с частицами.

Интенсивное перемешивание помогает равномерно распределить пептизатор по всей системе и ускорить процесс пептизации. Недостаточное перемешивание может привести к неравномерному восстановлению дисперсии.

Время, необходимое для полного восстановления дисперсной структуры, варьируется в зависимости от природы системы и используемых пептизаторов. Необходимо дать достаточно времени для завершения процесса.

Состав жидкости, в которой проводится пептизация, также важен. Присутствие определенных солей, органических соединений или других компонентов может влиять на эффективность пептизационных процессов.

Размер и форма коагулированных частиц влияют на скорость и степень восстановления дисперсного состояния. Мелкодисперсные системы обычно легче подвергаются пептизации, чем крупнодисперсные.

Соблюдение всех этих условий позволяет успешно провести пептизацию и восстановить дисперсность системы, обеспечивая стабильность и однородность конечного продукта. В целом способы пептизации зависят от конкретной коллоидной системы и условий, в которых она находится.

## **Лабораторная работа № 1** **Получение коллоидных систем и изучение их свойств**

### **Цель работы:**

1. Получить коллоидные растворы – золи.
2. Выполнить осмотр полученных дисперсных систем в проходящем свете.
3. Объяснить наблюдаемые явления; составить уравнения химических реакций получения золей.
4. Объяснить строение, химическую формулу и условия стабилизации мицелл.

### **Оборудование и реактивы:**

1. Фотоэлектроколориметр.
2. 0,005 н раствор нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ).
3. 0,005 н раствор иодида калия (КІ).
4. 1,5 %-ный раствор перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ).

5. 1 %-ный раствор тиосульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).
6. 2 %-ный раствор хлорида железа ( $\text{FeCl}_3$ ).
7. Насыщенный раствор гексацианоферрата калия ( $\text{C}_6\text{N}_6\text{FeK}_3$ ).
8. 0,1 н раствор щавелевой кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ).
9. Порошок канифоли.
10. Вода дистиллированная.
11. Этиловый спирт.
12. Термостакан.
13. Конические колбы.

### **Опыт 1. Получение золей йодида серебра методом химической конденсации с помощью реакции обмена.**

В коническую колбу наливают 10 мл 0,005 н раствора  $\text{KI}$  и по каплям методом титрования при интенсивном перемешивании приливают из burettes 0,005н раствор  $\text{AgNO}_3$  (концентрацию необходимо уточнить). При достижении эквивалентных количеств реагирующих веществ в колбе образуется сначала желтый хлопьевидный осадок и почти прозрачная среда. Записывают количество миллилитров  $\text{AgNO}_3$ , отвечающее точке эквивалентности.

Осадок  $\text{AgI}$  выпадает только тогда, когда будет обеспечено равенство концентраций ионов серебра и йода

$$[\text{Ag}^+] = [\text{I}].$$

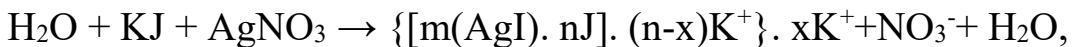
Наблюдение проводится с помощью фотоэлектроколориметра в чистых кюветах с использованием желтого, зеленого, синего и красного светофильтров. При правильно проведенном опыте поток света через кювету с эквивалентным раствором проходит так же, как через дистиллированную воду – без следа.

*Задание 1.* Экспериментально обеспечивается условие, когда концентрация ионов йода будет больше концентрации ионов серебра, т. е.

$$[\text{I}] > [\text{Ag}^+].$$

Для этого к 10 мл водного раствора  $\text{KI}$  концентрации 0,005 н приливают исходный раствор азотнокислого серебра в объеме на 2 – 4 мл меньше, чем эквивалентный объем  $\text{AgNO}_3$ . Рассчитывают количество ионов серебра и йода во взятом количестве раствора. Полученный мутноватый золь наливают в чистую кювету фотоэлектроколориметра.

Если на всех четырех светофильтрах фиксируется видимое глазом прохождение света через золь, делается вывод о гетерогенности системы. Образование коллоидных частиц в этом случае происходит по схеме



где  $m$  – число молекул в ядре;  $n$  – число ионов, адсорбировавших на поверхности ядра.

Количество грамм-ионов образовавшегося  $\text{AgI}$  соответствует количеству грамм-ионов серебра в данном объеме раствора. Оставшиеся в избытке ионы йода создают потенциалообразующий слой вокруг ядра – твердой частицы из 30 – 50 молекул  $\text{AgI}$ . Твердая частица приобретает заряд, который уравновешивается облаком из противоположно заряженных ионов  $\text{K}^+$ , называемым диффузионным слоем. Этот слой образуется согласно правилу электронейтральности: количество противоположно заряженных ионов должно быть пропорционально количеству ионов противоположного знака с учетом их валентности.

*Задание 2.* Экспериментально обеспечивается условие, когда  $[\text{Ag}^+] > [\text{J}^-]$ .

К 10 мл 0,005 н раствора  $\text{KI}$  добавляют исходный раствор азотнокислого серебра в объеме, превышающем на 2 – 4 мл эквивалентный объем  $V_{\text{AgNO}_3}$ . Рассчитывают введенное количество ионов серебра и йода, образовавшееся количество  $\text{AgI}$ .

Оставшиеся свободными ионы серебра, адсорбируясь на поверхности микрокристаллов  $\text{AgI}$ , создают защитный потенциалообразующий слой, препятствующий дальнейшей агрегации частиц дисперсной среды.

Образование коллоидных частиц в растворе происходит по схеме

$$\text{H}_2\text{O} + \text{KJ} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \{[\text{m(AgI)} \cdot \text{nAg}^+] \cdot (\text{n-x})\text{NO}_3^-\} \cdot \text{xNO}_3^- + \text{K}^+ + \text{H}_2\text{O}.$$

Критерием образования золя является визуальное наблюдение прохождения света через кювету с золем при различных положениях светофильтра (желтый, красный, синий, зеленый), что позволяет выявить эффект Тиндаля. Этот эффект характеризуется рассеянием света на частицах золя, что приводит к изменению цвета света, проходящего через кювету. В данном случае метод получения золя основан на химической конденсации, которая включает образование нерастворимого в воде соединения  $\text{AgI}$  из ионов. Этот процесс позволяет получить стабильный золь, который можно наблюдать при различных положениях светофильтра.

## **Опыт 2. Получение золя диоксида марганца восстановлением марганцовокислого калия.**

В коническую колбу с помощью пипетки вносят 5 мл 1,5 %-ного раствора перманганата калия и разбавляют дистиллированной водой до 50 мл. Затем по каплям при непрерывном перемешивании вводят в колбу 1,5 – 2 мл 1 %-ного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Дают золю отстояться 15 – 20 мин, помещают разбавленный раствор в кювету фотоэлектроколориметра и наблюдают эффект прохождения света. Если эффект Тиндаля не наблюдается, то исходный раствор необходимо разбавить. Рассчитывают количество введенных ионов марганца и тиосульфата.

## **Опыт 3. Получение золя гидроксида железа методом гидролиза.**

В конической колбе нагревают до кипения 100 мл дистиллированной воды и приливают по каплям 10 – 15 мл 2 %-ного раствора хлорного железа. После перемешивания кипятят раствор в течение 5 мин. После кипячения раствор должен выстояться 15 – 30 мин, охлаждаясь до комнатной температуры. Раствор разбавляют в 5 раз и помещают в кювету фотоэлектроколориметра, после этого определяют наличие или отсутствие эффекта Тиндаля. Рассчитывают количество введенных ионов.

## **Опыт 4. Получение золя берлинской лазури методом пептизации.**

В колбу пипеткой вводят 1,5 мл насыщенного раствора гексацианоферрата калия и 0,5 мл 50 %-ного раствора хлорида железа  $\text{FeCl}_3$ . Выпавший осадок берлинской лазури переносят на складчатый фильтр, промывают водой и заливают на фильтре 0,1 н раствором щавелевой кислоты. Осадок быстро пептизуется и из фильтра стекает интенсивно окрашенный золь берлинской лазури. Анион  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  сильно адсорбируется на частицах осадка, сообщая им заряд и агрегативную устойчивость. Полученный раствор помещают в кювету фотоэлектроколориметра и устанавливают наличие или отсутствие эффекта Тиндаля.

## **Опыт 5. Получение золя канифоли методом замены растворителя.**

Приготавливают дисперсную систему для исследования – золь канифоли. Для этого 0,1 г порошка канифоли растворяют в 1,25 мл этилового спирта, полученный раствор каплями при интенсивном перемешивании вливают в 50 мл дистиллированной воды. Процесс добавления раствора должен сопровождаться непрерывным и интенсивным

перемешиванием содержимого емкости, чтобы обеспечить равномерное распределение компонентов и предотвратить образование осадка.

При написании отчета по каждому опыту необходимо определить вещество, находящееся в избытке, и исходя из этого написать формулу строения коллоидной частицы (с учетом правила Фаянса), отметить эффект Тиндаля, условия и метод получения золя.

### **Контрольные вопросы**

1. Сформулируйте определение понятия «дисперсные системы».
2. По каким признакам можно классифицировать дисперсные системы?
3. Раскройте методы получения дисперсных систем: диспергирование (суть метода, классификация, примеры).
4. Расскажите о методах получения дисперсных систем, например физической конденсации (суть метода, классификация, примеры).
5. Охарактеризуйте методы получения дисперсных систем: химическая конденсация (суть метода, классификация, примеры).
6. Приведите пример получения дисперсных систем методом пептизации (суть метода, классификация, примеры).
7. Какие принципы построения коллоидной мицеллы вам известны?
8. Какие существуют методы очистки дисперсных систем?
9. Какие факторы влияют на возникновение пересыщения раствора?
10. В чем отличие гетерогенной конденсации от гомогенной?

## Глава 2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Коллоидные системы характеризуются рядом уникальных свойств, определяемых особенностями структуры этих систем. Ключевую роль играет наличие границы раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой, а также специфическое состояние вещества в поверхностных слоях на этой границе.

Молекулярные структуры поверхностных слоев существенно отличаются от тех, что находятся в объеме вещества. Молекулы внутри тела окружены идентичными молекулами, что обеспечивает баланс их силовых полей. Напротив, молекулы в поверхностном слое испытывают воздействие двух разных факторов: они взаимодействуют как с соседними молекулами своей фазы, так и с молекулами другой фазы. Это приводит к тому, что суммарная сила молекулярного взаимодействия в поверхностных слоях не компенсирована и направлена внутрь той фазы, с которой она сильнее взаимодействует. В результате возникает явление, называемое поверхностным натяжением,  $\sigma$ .

Поверхностное натяжение представляет собой силу, приложенную к единице длины границы, ограничивающей поверхность, направленную вдоль касательной к ней и стремящуюся минимизировать площадь поверхности. Поверхностное натяжение считается важным параметром в термодинамике, поскольку оно определяет поведение системы при образовании поверхности раздела фаз.

Термодинамические потенциалы являются функциями двух переменных, которые называются естественными для данного потенциала. Например, внутренняя энергия является функцией энтропии и объема, а энтропия – функцией внутренней энергии и объема. Поверхностное натяжение выступает производной термодинамического потенциала по площади поверхности, это означает, что оно является мерой энергии, связанной с образованием поверхности раздела фаз:

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

Наиболее часто поверхностное натяжение выражают через производную от энергии Гиббса  $G$  ввиду того, что условия  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  легко осуществимы экспериментально

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

Поверхностное натяжение представляет собой физическую величину, которая может быть выражена как энергия переноса молекул из объема тела на его поверхность. С другой стороны, поверхностное натяжение также может быть представлено как работа образования единицы площади поверхности. Единица измерения поверхностного натяжения выражается либо в джоулях на квадратный метр ( $\text{Дж}/\text{м}^2$ ), либо в ньютонах на метр ( $\text{Н}/\text{м}$ ).

Молекулы и атомы, расположенные на границе раздела фаз, будь то жидкая или твердая фаза, характеризуются повышенной энергетической активностью по сравнению с теми же частицами, находящимися внутри фазы. Это обусловлено тем, что такие частицы подвергаются разрыву некоторых межмолекулярных связей при переходе на границу раздела фаз, что приводит к увеличению их потенциальной энергии. Энергия, связанная с таким специфическим состоянием молекул на поверхности, называется поверхностной энергией. Когда давление и температура остаются постоянными, поверхностная энергия системы  $G^s$  определяется как произведение поверхностного натяжения  $\sigma$ , которое является фактором интенсивности, на площадь поверхности раздела фаз  $s$ , представляющую фактор емкости:  $G^s = \sigma \cdot s$ .

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

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

Величина поверхностного натяжения зависит от природы вещества и температуры. С увеличением температуры поверхностное натяжение будет уменьшаться, поскольку облегчается разрыв межмолекулярных связей.

## 2.1. Адсорбция. Уравнение Гиббса

Адсорбция представляет собой самопроизвольное накопление вещества на границе раздела фаз, сопровождающееся снижением поверхностного натяжения. Вещество, на поверхности которого происходит этот процесс, называют адсорбентом, тогда как само накапливающееся вещество – адсорбатом. Явление адсорбции широко распространено в различных системах, таких как газ – твёрдое тело, газ – жидкость, жидкость – жидкость и жидкость – твёрдое тело. В результате адсорбционного процесса на поверхности адсорбента вследствие несбалансированных межмолекулярных взаимодействий на границе фаз наблюдается снижение поверхностного натяжения, что может приводить к изменениям характеристик поверхности и поведения системы. Процесс адсорбции обратим и может сопровождаться десорбцией – освобождением адсорбата с поверхности.

Адсорбция играет важную роль в различных процессах, таких как рост кристаллов, хроматография и фотодесорбция. Например, в росте кристаллов адсорбция считается фундаментальным процессом, который составляет основу роста кристаллов. В хроматографии адсорбция является типом сродства, который используется для разделения веществ. В фотодесорбции адсорбция представляется процессом, обратным адсорбции, который происходит под воздействием фотонов света.

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

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{s},$$

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

Наибольшее значение для практики имеет фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса

$$-d\sigma = s dT + \sum_{i=1}^n \Gamma_i \cdot \mu_i. \quad (1.1)$$

Если процесс адсорбции изотермический, а смесь состоит из двух компонентов ( $i = 2$ ), получаем

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2. \quad (2.2)$$

Из величин, входящих в это уравнение, экспериментально изменяется только поверхностное натяжение  $\sigma$  и, следовательно, при произвольном положении разделяющей поверхности  $\Gamma_i$  однозначно не

определяется. Гиббс предложил выбрать положение разделяющей поверхности таким образом, чтобы  $\Gamma_1$  (избыток растворителя в поверхностном слое) был равен нулю. Тогда выражение (2.2) упрощается

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2. \quad (2.3)$$

Опираясь на уравнение (2.3) и учитывая, что  $d\mu_2 = R \cdot T \frac{da_2}{a_2}$ ,

получаем уравнение Гиббса

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{R \cdot T} \frac{d\sigma}{da_2}.$$

При малых концентрациях адсорбата (растворенного вещества) соотношение (2.1) переходит в широко используемое уравнение для гиббсовской адсорбции

$$\Gamma_2 = -\frac{c}{R \cdot T} \frac{d\sigma}{dc}; \quad (2.4)$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции растворенного вещества;  $c$  – равновесная концентрация раствора;  $\sigma$  – поверхностное натяжение раствора;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура.

Уравнение (2.4) можно использовать для определения адсорбции на поверхности газ – жидкость, если известна зависимость поверхностного натяжения от концентрации первого компонента в жидкой фазе или давления пара адсорбирующегося компонента. Применение уравнения (2.4) возможно для растворов неэлектролитов вплоть до концентраций 0,1 моль/л. Это связано с тем, что при концентрациях выше 0,1 моль/л адсорбция может быть более сложной и не описывается уравнением (2.4).

Электролиты в водных растворах подвергаются ионной диссоциации, что приводит к образованию нескольких видов ионов вместо одного компонента. Это усложняет расчет адсорбции, так как необходимо учитывать вклад каждого вида иона отдельно.

В растворах электролитов присутствуют электростатические силы притяжения и отталкивания между ионами, что влияет на распределение компонентов у поверхности раздела фаз. Эти эффекты могут существенно изменить поведение системы по сравнению с растворами неэлектролитов.

Для точных расчетов необходимо использовать активность ионов, а не их концентрации, поскольку активность учитывает влияние межионных взаимодействий. Однако определение активности требует дополнительных данных о свойствах раствора.

Уравнение Гиббса было выведено для идеальных систем, поэтому его использование для реальных растворов электролитов ограничено. В частности, оно менее точно описывает поведение сильно концентрированных растворов, где эффекты взаимодействия становятся значительными.

## 2.2. Адсорбция на границе раздела газ – жидкость

В зависимости от химической природы растворенного вещества и растворителя возможно как уменьшение, так и увеличение поверхностного натяжения при возрастании концентрации раствора (рис. 2.1).

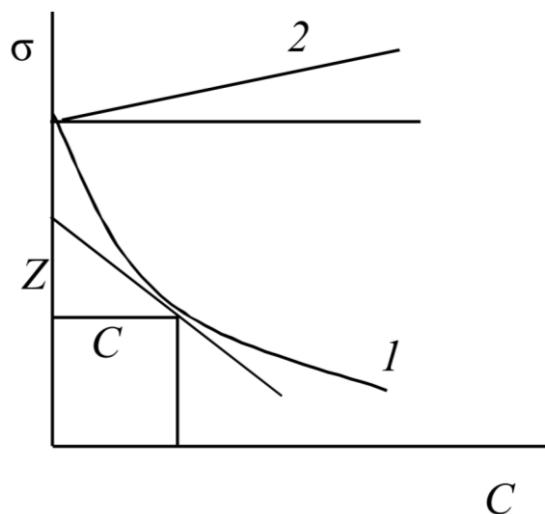


Рис. 2.1. Изотерма поверхностного натяжения для поверхностно-активных (1) и инактивных веществ (2)

Вещества, которые при введении в систему способствуют снижению поверхностного натяжения ( $d\sigma/dc < 0$ ), получили название поверхностно-активных веществ (ПАВ) (рис. 2.1, кривая 1). На основании уравнения Гиббса адсорбция таких веществ характеризуется положительным значением ( $\Gamma > 0$ ). Это указывает на то, что концентрация данных веществ в поверхностном слое превышает их концентрацию в объеме раствора. В противоположность этому вещества, вызывающие повышение поверхностного натяжения при введении их в систему ( $d\sigma/dc > 0$ ), называют поверхностно-инактивными веществами (рис. 2.1, кривая 2); для подобных веществ значение  $\Gamma < 0$ .

Стоит отметить, что ПАВ отличаются ограниченной растворимостью в воде.

Поверхенно-активные вещества представляют собой специфическую категорию химических соединений, способных снижать поверхностное натяжение жидкостей за счет особенностей своей структуры.

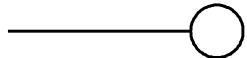
Существуют различные типы ПАВ, которые можно классифицировать по разным критериям. По химическому строению ПАВ можно разделить на анионные, катионные, амфолитные, неионогенные.

По физико-химическому воздействию на дисперсную систему ПАВ можно классифицировать:

- на смачиватели: ПАВ, которые снижают поверхностное натяжение и способствуют смачиванию поверхности;
- диспергаторы: ПАВ, способствующие диспергированию частиц в жидкости;
- стабилизаторы: ПАВ, которые стабилизируют дисперсную систему и предотвращают ее разрушение;
- детергенты: ПАВ, которые способствуют удалению загрязнений с поверхности.

Поверхностно-активные вещества можно также классифицировать по их биодеградируемости, токсичности и другим свойствам.

Схематично дифильные молекулы ПАВ изображают в следующем виде:



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

Поверхностно-активные вещества обладают свойством изменять поверхностное натяжение на границе двух фаз, что выражается через величину поверхностной активности  $g$ . Этот параметр представляет собой меру способности вещества снижать поверхностное натяжение и рассчитывается как производная от изменения поверхностного натяжения  $\sigma$  по изменению концентрации вещества  $c$ , взятая со знаком минус, при условии, что концентрация стремится к нулю

$$g = - \left( \frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}.$$

Таким образом, поверхностная активность отражает способность молекул вещества концентрироваться на поверхности раздела фаз и влиять на её свойства. При этом характер взаимодействия вещества с поверхностью может варьироваться в зависимости от природы самого вещества и среды, в которой оно находится. Например, в водных растворах различают поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. К последним относятся такие соединения, которые при растворении в воде лишь незначительно увеличивают её поверхностное натяжение. Примером таких соединений можно назвать неорганические электролиты, молекулы которых слабо влияют на межмолекулярные силы на границе вода – воздух.

При рассмотрении понятия поверхностной активности или инактивности следует учитывать, что оно имеет относительный характер и существенно зависит от специфики окружающей среды. Так, например, некоторые органические соединения, включая кислоты, спирты и амины, демонстрируют свойства поверхностно-активных веществ на границе вода – воздух, тогда как их поведение меняется на границе раздела фаз между неполярными углеводородами и воздухом. В этом случае они могут становиться инертными. Подобная ситуация наблюдается и с водой, которая обладает высокой поверхностной активностью относительно солей с повышенным поверхностным натяжением, но утрачивает эту активность на границе спирт – воздух.

Кроме того, адсорбционная способность различных веществ подвержена влиянию множества факторов, среди которых можно выделить природу границы раздела фаз, особенности адсорбента, его концентрацию, температуру и ряд других параметров. Для наглядного представления данной зависимости используется графический метод, известный как изотерма адсорбции. Этот график демонстрирует изменения количества адсорбированного вещества в зависимости от его концентрации в объеме при неизменной температуре. Изотермы адсорбции позволяют оценить эффективность процесса адсорбции и выявить оптимальные условия для достижения максимальной адсорбирующей способности вещества.

Изотермы адсорбции могут иметь различные формы в зависимости от типа взаимодействия между адсорбатом и поверхностью адсорбата. Например, существуют линейные, выпуклые и вогнутые изотермы, каждая из которых отражает определенный механизм адсорбционного процесса. Линейные изотермы характерны для систем, где взаимодействие между молекулами адсорбируемого вещества и поверхности адсорбера слабое, а адсорбция происходит равномерно по всей доступной площади. Выпуклая форма изотермы указывает на наличие сильного взаимодействия между молекулами и постепенное насыщение поверхности адсорбера. Вогнутая же изотерма свидетельствует о наличии конкуренции за активные центры адсорбирования, когда увеличение концентрации адсорбирующего вещества приводит к уменьшению скорости адсорбционных процессов.

Таким образом, изучение поверхностной активности и адсорбционной способности требует учета множества переменных, влияющих на

эти процессы. Анализируя изотерму адсорбции, можно получить важную информацию о механизме взаимодействия между веществом и поверхностью, а также определить наиболее эффективные условия для проведения адсорбционных процессов.

### 2.3. Расчет величины адсорбции и построение изотермы адсорбции по Гиббсу

Расчёт величин адсорбционных процессов на границе между газовой фазой и раствором – важный этап исследования межфазных взаимодействий. Для проведения таких расчётов используется уравнение Гиббса (2.4). В основе этого метода лежат экспериментально полученные данные о зависимости изменения поверхностного натяжения раствора от концентрации растворённого вещества. Это позволяет установить количественные характеристики процесса адсорбции молекул на поверхности жидкости.

После того как построен график функции  $\sigma = f(c)$ , необходимо провести анализ поведения этой функции. Согласно физическому смыслу первая производная  $d\sigma/dc$  отражает скорость изменения поверхностного натяжения относительно концентрации. Её значение соответствует тангенсу угла наклона касательной.

Поэтому на следующем этапе анализа строится касательная к графику  $\sigma = f(c)$  в выбранной точке (рис. 2.2). Эта касательная пересекает ось ординат в определённой точке, которая определяет величину отрезка  $Z$ . После выполнения вышеуказанных операций можно получить численные значения, необходимые для дальнейших расчётов, связанных с определением адсорбционной способности системы

$$\operatorname{tg}(\pi - \varphi) = - \frac{d\sigma}{dc} = \frac{Z}{c} \Rightarrow Z = - c \frac{d\sigma}{dc} \Rightarrow \Gamma = \frac{Z}{R \cdot T}. \quad (2.5)$$

Чтобы рассчитать величины адсорбции  $\Gamma$ , необходимо провести касательные к графику изотермы поверхностного натяжения для нескольких различных концентраций. Это позволяет получить соответствующие значения  $Z$  из графика в масштабе оси ординат. Чем больше количество касательных, тем выше точность графического преобразования изотерм поверхностного натяжения в изотерму адсорбции.

Полученные значения  $\Gamma$  используются для построения изотермы адсорбции  $\Gamma = f(c)$ , которая представляет собой зависимость величины адсорбции от концентрации ПАВ. Эта зависимость может быть выражена

уравнением Ленгмюра, которое описывает монослойную адсорбцию на поверхности, позволяет описать поведение адсорбции ПАВ на поверхности и предсказать зависимость величины адсорбции от концентрации ПАВ.

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c}, \quad (2.6)$$

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

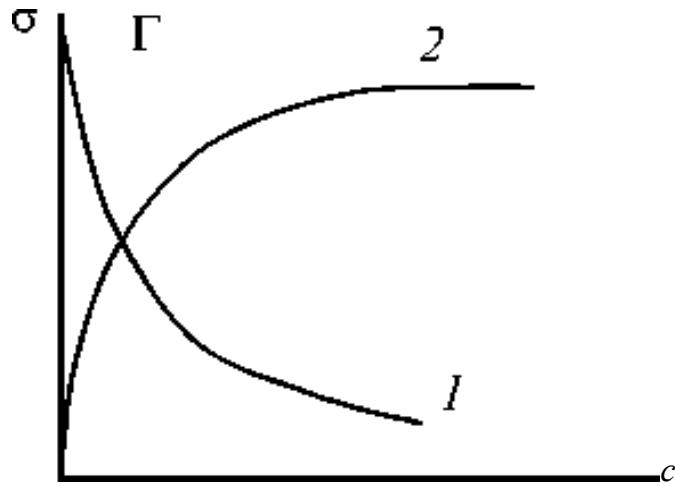


Рис. 2.2. Изотермы поверхностного натяжения (1) и адсорбции (2)

Дифильные молекулы, имеющие склонность к взаимодействию с полярными и неполярными средами, самопроизвольно накапливаются практически на любой границе раздела фаз, понижая поверхностную энергию Гиббса ( $G^s$ ) и образуя адсорбционный слой определенной структуры (рис. 2.3).

Молекулы ПАВ обладают амфи菲尔ной структурой, включающей как полярные, так и неполярные фрагменты. При образовании адсорбционного слоя на границе раздела фаз они располагаются таким образом, что их ориентация определяется стремлением минимизировать энергетический потенциал системы. Полярные группы молекул ПАВ, обладающие высоким дипольным моментом, направляются в сторону водной среды, поскольку она обладает высокой степенью полярности. Напротив, гидрофобные неполярные участки молекул ПАВ стремятся избежать контакта с водной средой и ориентируются в сторону менее полярной граничной фазы, такой как воздух.

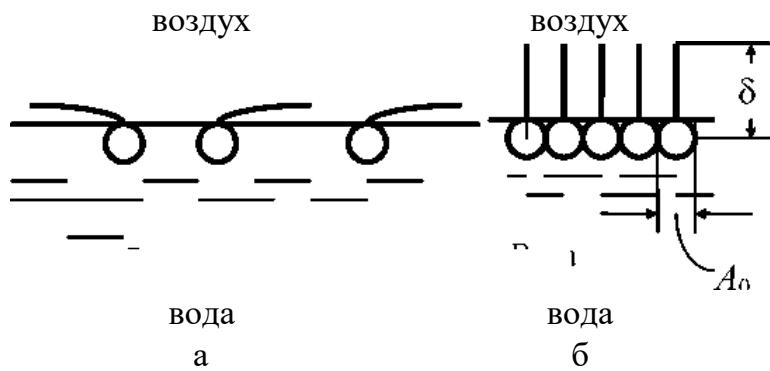


Рис. 2.3. Строение поверхностного слоя:  
а – разреженный слой;  
б – насыщенный адсорбционный слой

Такое распределение обусловлено тем, что молекулы ПАВ стараются уменьшить контакт своих гидрофобных фрагментов с водной фазой, что способствует снижению свободной энергии системы. При этом следует отметить, что данный эффект проявляется наиболее ярко при низких концентрациях ПАВ в растворе. В таких условиях углеводородные цепи молекул ПАВ вытесняются в воздушную среду, образуя своеобразный «плавающий» слой на поверхности водного раствора, в то время как полярные группы остаются погружёнными в водную фазу (рис. 2.3, а). Высокая гибкость углеводородных цепей обеспечивает возможность адаптации к условиям окружающей среды, позволяя молекулам занимать оптимальное положение в адсорбционном слое.

Таким образом, ориентация молекул ПАВ на границе вода – воздух обусловлена их структурными особенностями и стремлением к минимизации свободной энергии взаимодействия с окружающими фазами.

По мере увеличения концентрации ПАВ количество молекул этого вещества в поверхностном слое также возрастает. Водная поверхность оказывается полностью покрыта углеводородными цепями, создавая своеобразный барьер между двумя фазами. При достижении максимально возможного уровня адсорбции молекулы начинают располагаться перпендикулярно поверхности раздела фаз, формируя структуру, известную как «молекулярный частокол Ленгмюра» (рис. 2.3, б).

При таком расположении молекул значения поверхности натяжения значительно снижаются, приближаясь к показателям, характерным для чистых жидких ПАВ, что подтверждает существование мономолекулярного слоя и наличие стабильных значений  $\Gamma_{\max}$  (рис. 2.4).

Площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ,  $\Theta$  и толщину адсорбционного слоя  $\delta$  (рис. 2.3, б) рассчитывают по экспериментально найденным значениям предельной адсорбции  $\Gamma_{\max}$ . Поскольку молекулы ПАВ в насыщенном адсорбированном слое ориентированы вертикально, то  $\Theta$  является площадью поперечного сечения молекулы. Она не зависит от длины углеводородного радикала и постоянна для всех членов гомологического ряда; так, для одноатомных спиртов  $\Theta = 0,22 \text{ нм}^2$ .

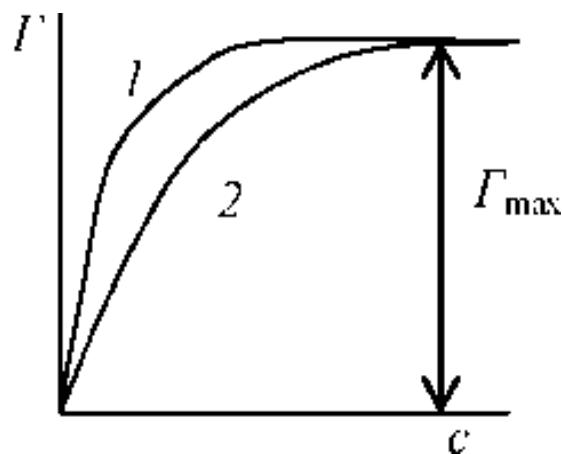


Рис. 2.4. Изотермы адсорбции для гомологического ряда ПАВ:  
1 -  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ; 2 -  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$

Определить площадь одной молекулы  $\Theta$  и толщину адсорбционного слоя  $\delta$  можно, рассматривая участки изотермы, близкие к прямой, и приведя уравнение Ленгмюра (2.6) к линейному виду. Тогда, построив графическую зависимость  $c/\Gamma = f(c)$ , можно найти его приближенное решение:

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

Емкость монослоя  $\Gamma_{\max}$  позволяет рассчитать площадь одной молекулы в насыщенном адсорбированном слое, т. е. поперечное сечение молекулы растворенного вещества в поверхностном слое

$$\Theta = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_{\max}}. \quad (2.7)$$

Зная  $\Gamma_{\max}$ , молярную массу ПАВ,  $M$  и его плотность  $\rho$ , можно определить толщину адсорбированного слоя  $\delta$ , соответствующую осевой длине молекулы:

$$M \cdot \Gamma_{\max} = \rho \cdot \delta \Rightarrow \delta = \frac{M \cdot \Gamma_{\max}}{\rho}. \quad (2.8)$$

Точность расчетов  $\Theta$  и  $\delta$  зависит от условий эксперимента и возможных межмолекулярных взаимодействий, которые могут влиять на процесс адсорбции. Поэтому важно проводить дополнительные исследования, направленные на изучение динамики адсорбции и десорбции, что поможет более глубоко понять механизмы влияния ПАВ в различных средах.

#### **2.4. Адсорбция поверхностно-активных веществ на границе раздела твердое тело – раствор**

Концентрированный слой молекул ПАВ образуется, если в раствор добавить адсорбент. Данное явление обусловлено наличием полярной и неполярной частей в составе ПАВ, которые взаимодействуют с поверхностью адсорбента и раствором, что приводит к их абсорбции на границе раздела фаз.

При этом молекулы ПАВ могут образовывать на поверхности адсорбента слой, который может быть мономолекулярным или полимолекулярным. Этот слой образуется за счет адсорбции молекул ПАВ на поверхности адсорбента, что приводит к уменьшению поверхностного натяжения раствора.

В целом добавление адсорбента в растворы ПАВ может привести к концентрированию молекул ПАВ на поверхности адсорбента и может быть использовано для различных химических процессов, таких как очистка воды, удаление загрязнений и т. д.

Правило уравнивания полярности, сформулированное академиком П. А. Ребиндером, гласит, что процесс адсорбции направлен на выравнивание полярностей контактирующих фаз. Чем выше начальная разница в полярностях фаз, тем интенсивнее протекает адсорбционный процесс. Суть данного явления заключается в том, что адсорбция происходит на границе раздела фаз, где полярность адсорбируемого вещества стремится стать промежуточной между полярностями обеих фаз, что приводит к уменьшению разницы в полярности на межфазной поверхности.

Неполярная поверхность твёрдых частиц создаёт благоприятные условия для связывания гидрофобных участков молекул ПАВ, обеспечивая снижение общей энергии системы. Например, на границе между водным раствором ПАВ и неполярным твёрдым телом (таким как парафин, сажа или активированный уголь) формируются адсорбционные

слои, в которых углеводородные цепи молекул ПАВ ориентированы к поверхности твёрдой фазы, а полярные группы остаются погружёнными в воду (рис. 2.5, а).

Полярные участки твёрдых поверхностей обеспечивают притяжение полярных групп молекул ПАВ, способствуя стабилизации адсорбционного слоя. Например, оксиды, силикаты или алюмосиликаты (полярные частицы) погружаются в бензол (неполярную среду), образуется адсорбционный слой, в котором полярные группы молекул ПАВ располагаются вблизи поверхности твёрдого тела, а углеводородные цепи оказываются в неполярной среде (рис. 2.5, б).



Рис. 2.5. Ориентация молекул ПАВ на границе раздела:  
а – неполярный адсорбент – полярный растворитель;  
б – полярный адсорбент – неполярный растворитель

Для разбавленных растворов ПАВ равновесие часто описывается уравнением Ленгмюра, которое позволяет моделировать процесс адсорбции на основе предположений о мономолекулярном покрытии поверхности и отсутствии взаимодействия между адсорбированными молекулами

$$A = A_{\max} \frac{K \cdot c_p}{I + K \cdot c_p}, \quad (2.9)$$

где  $A_{\max}$  – предельная мономолекулярная адсорбция ПАВ на твердом адсорбенте;  $c_p$  – равновесная концентрация ПАВ в растворе. Значение предельной мономолекулярной адсорбции ПАВ можно определить по схеме рис. 2.6, заменив  $\Gamma_{\max}$  на  $A_{\max}$ . Это уравнение дает возможность оценить степень насыщенности поверхности адсорбатом и предсказать максимальное количество ПАВ, которое может быть адсорбировано на данной поверхности.

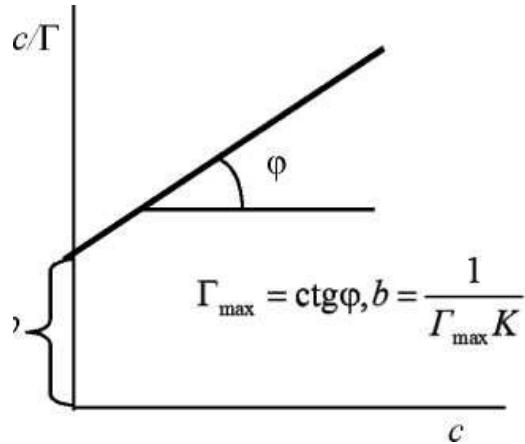


Рис. 2.6. График для определения величины максимальной адсорбции и константы адсорбционного равновесия

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

$$A = \frac{V(c_0 - c_p)}{m}, \quad (2.10)$$

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

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

Значение предельной адсорбции ПАВ на границе раздела твердое тело – раствор позволяет определить удельную поверхность  $S_{уд}$  адсорбента

$$S_{уд} = \Theta \cdot A_{max} \cdot N_A, \quad (2.11)$$

где  $\Theta$  – площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ,  $\text{м}^2$ ;  $A_{max}$  – максимальная адсорбция ПАВ на границе раздела твердое тело – раствор, моль/г;  $N_A$  – число Авогадро.

Температура оказывает значительное влияние на процесс адсорбции, так как она может изменять энергетику взаимодействия между адсорбатом (веществом, которое адсорбируется) и адсорбентом (поверхностью, на которой происходит адсорбция). Рассмотрим основные аспекты влияния температуры на адсорбционные процессы.

*Энталпийный эффект.* Адсорбция обычно является экзотермическим процессом, т. е. сопровождается выделением тепла. При

повышении температуры увеличивается кинетическая энергия молекул адсорбата, что снижает вероятность их удержания на поверхности адсорбента. Таким образом, повышение температуры уменьшает количество адсорбированного вещества.

*Изменение растворимости газов и жидкостей.* Температура влияет на растворимость газов и паров в жидкостях. С повышением температуры растворимость большинства газов уменьшается, что способствует увеличению адсорбированной фазы на поверхности твердого тела. Однако для некоторых веществ (например, углекислоты) растворимость возрастает с увеличением температуры, что ведет к снижению адсорбционной способности.

*Активность адсорбируемых молекул.* Повышение температуры увеличивает подвижность молекул адсорбируемого вещества, что может способствовать их проникновению в поры адсорбента и ускорять процесс адсорбции. Однако этот фактор может компенсироваться снижением энергии связи между адсорбатом и адсорбентом.

*Конкуренция за активные центры.* При высоких температурах молекулы адсорбирующегося вещества могут конкурировать друг с другом за активные места на поверхности адсорбента. Это может привести к тому, что часть молекул будет десорбирована, несмотря на повышенную скорость адсорбционного процесса.

*Термодинамические эффекты.* Согласно принципу Ле-Шателье, повышение температуры смещает равновесие системы в сторону эндо-термической реакции. Поскольку адсорбционный процесс часто является экзотермичным, повышение температуры сдвигает равновесие в сторону десорбции.

Процесс хемосорбции характеризуется образованием химических связей между адсорбатом и адсорбентом. Хемосорбированные молекулы обладают большей устойчивостью к изменению температуры, поэтому хемосорбционное покрытие менее чувствительно к температурным колебаниям.

Физически адсорбированные молекулы удерживаются на поверхности за счет межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса. Эти силы значительно слабее химических связей, поэтому физическая адсорбция сильно зависит от температуры – при ее увеличении количество физически адсорбированных молекул снижается.

Повышение температуры чаще всего приводит к снижению степени адсорбции, особенно в случаях физической адсорбции. Температурные изменения оказывают сложное воздействие на адсорбционные процессы, зависящее от природы взаимодействующих веществ и условий эксперимента.

## **2.5. Методы определения поверхностного натяжения**

Величина поверхностного натяжения зависит от природы вещества, температуры, наличия примесей, pH и ионной силы, воздействия внешних сил, давления и гравитации.

Различные материалы и вещества имеют разные значения поверхностного натяжения. Например, вода обладает высоким поверхностным натяжением, в то время как некоторые масла имеют гораздо меньшее значение.

Повышение температуры обычно снижает поверхностное натяжение, так как увеличивает кинетическую энергию молекул, ослабляя их межмолекулярные взаимодействия.

Добавление растворенных веществ (например, солей или дегидрентов) может изменять поверхностное натяжение. Некоторые вещества могут его уменьшать, а другие — увеличивать. Добавление поверхностно-активных веществ может снизить поверхностное натяжение. Например, мыло и моющие средства содержат ПАВ, которые уменьшают поверхностное натяжение воды. В случае растворов значение pH и ионная сила также могут влиять на поверхностное натяжение, особенно в системах, содержащих коллоиды или электронейтральные частицы.

Механические воздействия, такие как растяжение или сжатие поверхности, могут временно изменить величину поверхностного натяжения. Изменение давления также может повлиять на поверхностное натяжение, хотя это влияние, как правило, не так заметно, как влияние температуры. Влияние гравитации на поверхностное натяжение проявляется в том, что тяжелые жидкости имеют более сильное притяжение молекул к центру массы, что увеличивает поверхностное натяжение.

Для определения поверхностного натяжения используют несколько методов.

1. Метод измерения силы, необходимой для разрыва межмолекулярных связей на поверхности вещества, основан на том, что поверхностное натяжение связано с работой, затраченной на разрыв межмолекулярных связей.

2. Метод измерения высоты, на которую может подняться жидкость за счет поверхностного натяжения, основан на том, что поверхностное натяжение обусловлено избыточной энергией молекул, находящихся на границе раздела с воздухом.

3. Метод измерения силы, необходимой для удлинения фольги, покрытой веществом, основан на том, что поверхностное натяжение вещества может быть рассчитано по силе, необходимой для удлинения фольги.

4. Метод измерения поверхностного натяжения по углу смачивания и радиусу капилляра основан на том, что поверхностное натяжение вещества пропорционально коэффициенту поверхностного натяжения, углу смачивания и обратно пропорционально радиусу капилляра.

Каждый из представленных методов имеет свои преимущества и ограничения, что делает выбор подхода критически важным в зависимости от исследуемого вещества и условий эксперимента. Например, метод, связанный с вытягиванием фольги, может быть особенно эффективен для вязких жидкостей, которые сложно измерить иными способами. Однако для легковоспламеняющихся или летучих жидкостей такой подход может оказаться нецелесообразным.

Метод капиллярной активности, обеспечивающий понимание поведения жидкостей в узких каналах, играет ключевую роль в физической химии. Он позволяет исследовать не только поверхностное натяжение, но и другие важные характеристики, такие как проницаемость и вязкость. Это открывает новые горизонты для изучения процессов, происходящих в микромасштабах, например в биологических системах или в условиях микро- и нанотехнологий.

Сравнение результатов различных методов помогает установить взаимосвязь между физическими свойствами вещества и его молекуллярной структурой. Так, например, при исследовании сурфактантов удается выявить, как изменения в химическом составе влияют на поверхностное натяжение и, соответственно, на эффективность в промышленных применениях.

## **Лабораторная работа № 2**

### **Исследование связей между поверхностным натяжением и адсорбцией**

#### **Цель работы:**

1. Исследовать влияние концентрации поверхностно-активного вещества в растворе на поверхностное натяжение.
2. Определить адсорбцию, вычислить основные характеристики поверхностного слоя на границе раствор – воздух.
3. Изучить адсорбцию на границе раствор – твердый адсорбент, определить значения удельной поверхности адсорбции и толщины адсорбированного слоя.

#### **Оборудование и реагенты:**

1. Лабораторные весы.
2. Встряхиватель лабораторный ПЭ-6500.
3. Поверхностно-активные вещества – спирты (см. таблицу).
4. Активированный уголь.
5. Вода дистиллированная.
6. Мерные колбы емкостью 100 мл.
7. Конические колбы емкостью 250 мл.

#### **Порядок выполнения работы**

Исследование связей между поверхностным натяжением и адсорбцией выполняется в два параллельных этапа. В первой части работы определяется зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации ПАВ. Это позволяет рассчитать адсорбцию ПАВ на поверхности раздела раствор – воздух, которая характеризует количество ПАВ, адсорбированного на поверхности раздела. Во второй части работы по изменению поверхностного натяжения раствора ПАВ определяется адсорбция этого вещества из раствора на твердом адсорбенте. Это позволяет рассчитать удельную поверхность адсорбента, которая характеризует площадь поверхности адсорбента, доступную для адсорбции ПАВ.

## Свойства растворов для изучения процесса адсорбции

Показатель	Характеристики ПАВ (спирты)				
	этиловый	пропиловый	бутиловый	амиловый	гексиловый
Молярная масса	46	60	74	88	102
Плотность, г/мл	0,79	0,80	0,81	0,81	0,92
Изучаемые концентрации, моль/л	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
	0,05	0,03	0,03	0,01	0,01
	0,10	0,08	0,05	0,03	0,01
	0,15	0,15	0,10	0,05	0,02
	0,25	0,25	0,20	0,10	0,03
	0,50	0,50	0,30	0,20	0,04

### Основные этапы работы

1. В мерных колбах на 100 мл приготавливают серию растворов ПАВ различной концентрации для изучения процесса адсорбции на границе раздела раствор – воздух (по указанию преподавателя согласно таблице). После приготовления 50 мл раствора ПАВ переносят в коническую колбу для проведения второй части работы – адсорбции ПАВ на активированном угле.

2. Подготавливают активированный уголь: измельчают его в фарфоровой ступке и отбирают навески массой 2 г. Навески измельченного активированного угля помещают в конические колбы емкостью 250 мл с растворами ПАВ. Далее колбы помещают на встряхиватель и перемешивают в течение часа.

3. Параллельно у приготовленных растворов ПАВ выполняют первую часть работы. Методом наибольшего давления газовых пузырьков на установке Ребиндера (см. рисунок) измеряют число делений наклонного манометра в момент проскальзывания пузырька воздуха, используя в качестве эталонной жидкости дистиллированную воду.

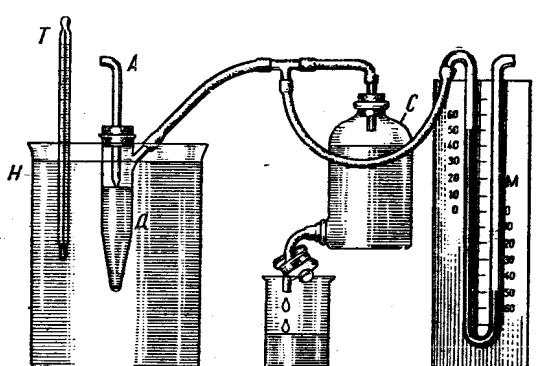


Схема установки Ребиндера

Измеряют  $n_0$  – показания наклонного манометра при открытом капилляре;  $n_{\text{эт}}$  – показания манометра при эталонном веществе;  $n_x$  – показания манометра для исследуемых растворов в порядке увеличения концентрации. Каждое измерение повторяется 3 – 5 раз до устойчивых значений  $n_0$ ,  $n_{\text{эт}}$ ,  $n_x$ .

4. При установлении адсорбционного равновесия через 1 – 1,5 часа перемешивания в системе активированный уголь – раствор ПАВ производят аналогичные измерения на установке Ребиндера, предварительно отфильтровав раствор (первый 1 мл фильтрата отбросить) в сухие конические колбочки.

5. Вычисляют поверхностное натяжение растворов ПАВ по соотношению

$$\sigma_x = \sigma_{\text{эт}} \frac{n_x - n_0}{n_{\text{эт}} - n_0},$$

где  $\sigma_{\text{эт}}$  – поверхностное натяжение эталона;  $n$  – число делений наклонного манометра в момент проскальзывания пузырька воздуха.

6. Полученные экспериментальные данные систематизируют в табличной форме.

### **Порядок обработки экспериментальных данных**

Обработку экспериментальных данных проводят по методикам, описанным в пунктах 2.2. – 2.4.

1. Используя данные, полученные в первой части эксперимента, строят график зависимости поверхностного натяжения от концентрации  $\sigma_x = f(c)$  (см. рис. 2.2).

2. По уравнению Гиббса (2.4) рассчитывают значения адсорбции  $\Gamma$  методом графического дифференцирования: проводят касательные и по тангенсу угла наклона определяют градиент поверхностного натяжения для концентраций, соответствующих точкам касания, используя соотношения (2.5).

3. По рассчитанным значениям величины  $\Gamma$  для ряда концентраций строят график  $\Gamma = f(c)$  и определяют величину предельной адсорбции  $\Gamma_{\text{max}}$ .

4. Определяют площадь поперечного сечения молекулы растворенного вещества в поверхностном слое по формуле (2.7) и толщину поверхностного слоя по формуле (2.8).

5. Используя значения поверхностного натяжения растворов ПАВ после адсорбции на угле и полученную графическую зависимость  $\sigma_x = f(c)$ , определяют равновесные концентрации  $c_p$  и рассчитывают адсорбцию ПАВ на угле по уравнению (2.10).

6. Полученные значения позволяют построить изотерму адсорбции ПАВ на поверхности угля. По изотерме адсорбции ПАВ определяют предельную величину адсорбции на поверхности угля  $A_{\max}$ , моль/г, и рассматривают удельную поверхность  $S_{\text{уд}}$  адсорбента по формуле (2.11).

7. Построив графическую зависимость  $c/A$  и используя схему (рис. 2.5), определяют константы уравнения Ленгмюра (2.9).

8. Экспериментальные и расчетные данные рекомендуется систематизировать в таблицах.

9. После завершения обработки экспериментальных данных необходимо сделать вывод о связи между поверхностным натяжением и адсорбцией в исследованной системе.

### Контрольные вопросы

1. Дайте характеристику понятий «поверхность раздела» и «поверхностный слой». Каковы особые свойства вещества в поверхностном слое? Охарактеризуйте понятие «поверхностное натяжение» с позиций силового и энергетического подходов. В каких единицах оно измеряется? Докажите эквивалентность этих единиц.

2. Какие факторы оказывают воздействие на поверхностное натяжение жидкостей и твердых тел? Приведите примеры.

3. Какие вещества называются поверхностно-активными и поверхностно-инактивными? Приведите примеры веществ. В чем заключается молекулярный механизм снижения поверхностного натяжения в присутствии ПАВ?

4. Что такое адсорбция? Виды адсорбции. Единицы измерения.

5. Запишите основное адсорбционное уравнение Гиббса и объясните понятие избыточной адсорбции Гиббса.

6. Что является источником избыточной поверхностной энергии? Какие процессы могут привести к самопроизвольному уменьшению поверхностной энергии?

7. Сформулируйте основные положения теории Ленгмюра и запишите уравнение изотермы адсорбции. Как определить  $A_{\infty}$  и  $b$  графическим способом? Объясните физический смысл констант в уравнении Ленгмюра.

8. Какие величины характеризуют молекулярную структуру насыщенного адсорбционного слоя? Как их рассчитать? Как должны изменяться эти величины в гомологическом ряду ПАВ?

9. Какие существуют методы измерения поверхностного натяжения? На каких физических принципах они основываются?

## Глава 3. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### 3.1. Молекулярно-кинетическая теория

Молекулярно-кинетическая теория изучает закономерности самопроизвольного перемещения молекул, которое играет ключевую роль в ряде важных природных явлений. Эта теория объясняет такие процессы, как диффузия, осмос, броуновское движение и седиментационное равновесие.

Одним из ярких примеров проявления молекулярно-кинетической теории является броуновское движение, которое представляет собой хаотичное перемещение микроскопических частиц, происходящее без затухания во времени. Это движение возникает в коллоидных системах за счёт неравномерного воздействия тепловых импульсов частиц дисперсной среды на поверхность колloidной частицы, что приводит к смещению этой частицы.

Частицы в коллоидных системах подвергаются постоянному воздействию молекул окружающей среды, которые движутся с высокой скоростью. Непрерывный тепловой обмен создает произвольные колебания, которые становятся наблюдаемыми на макроскопическом уровне. Таким образом, даже крупные коллоидные частицы, которые могут быть значительно больше молекул воды, демонстрируют броуновское движение благодаря этому неупорядоченному воздействию.

Интересно, что скорость броуновского движения зависит от температуры и размера частиц. При повышении температуры молекулы получают больше энергии, увеличивая тем самым частоту столкновений с коллоидными частицами. В результате этого наблюдается более активное и выраженное движение, что может привести к изменениям в свойствах колloidного раствора, например его вязкости.

Броуновское движение имеет практическое применение в различных областях науки и техники. В биологии оно помогает объяснить взаимодействия между клетками и их окружением, а в химии – процессы смешивания веществ. Это явление также лежит в основе ряда методов, используемых для анализа и диагностики, например в динамическом светорассеянии.

Действительную траекторию перемещения колloidной частицы определить невозможно, но можно определить среднее расстояние, на

которое она смещается, – среднеквадратичное значение проекции изменения пространственного положения частицы (рис. 3.1).

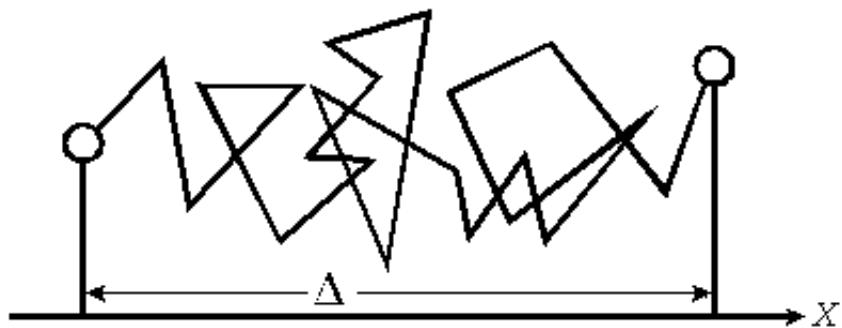


Рис. 3.1. Броуновское движение частицы и проекция траектории движения частицы на произвольную ось

$$\Delta\bar{x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2}{n}},$$

где  $\Delta x_i$  – длина  $i$ -й проекции смещения частицы на произвольную ось  $x$ ;  $n$  – количество проекций.

Среднее расстояние, на которое смещается коллоидная частица, в действительности уменьшается с увеличением ее размера. Это связано с тем, что более крупные частицы имеют большую массу и, следовательно, меньше подвержены влиянию броуновского движения. Для высокодисперсных систем, размер частиц которых составляет 1 – 100 нм, средний сдвиг частиц может достигать нескольких миллиметров. Для среднедисперсных систем средний сдвиг  $\Delta x_i \approx 1$  мм. Для грубодисперсных систем (размер частиц превышает 1 мкм) броуновским движением можно пренебречь.

Хаотическое движение частицы происходит в определенном объеме пространства, возрастающем во времени. В проекции на горизонтальную плоскость оно соответствует возрастающей площади, пропорциональной квадрату среднего сдвига,  $(\Delta\bar{x})^2$ . В отличие от реального пути частицы, которая меняет направление движения до  $10^{20}$  раз в секунду, квадрат среднего сдвига можно вычислить на основании статистических законов. Согласно положениям теории Эйнштейна, для сферической частицы с радиусом  $r$  квадрат среднего сдвига определяется как

$$(\Delta\bar{x})^2 = \frac{R \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A} \tau,$$

где  $T$  – абсолютная температура;  $\eta$  – коэффициент вязкости среды;  $N_A$  – число Авогадро,  $\tau$  – время наблюдения.

Диффузия – это процесс, который происходит в системе самопротивольно и приводит к выравниванию концентраций всех компонентов по всему объему. Диффузия является процессом, который стремится уравнять химический потенциал каждого компонента во всех элементах объема. Она считается неравновесным процессом, который вызывается молекулярным тепловым движением, т. е. происходит из-за беспорядочного движения молекул, которое приводит к перемещению частиц из области с высокой концентрацией в область с низкой концентрацией. В результате устанавливается равновесное распределение концентраций каждого компонента по объему всей системы.

Диффузия представляет собой естественный физический процесс, протекающий в системе без внешнего воздействия, результатом которого становится равномерное распределение концентрации всех составляющих элементов по всему доступному пространству. Этот процесс направлен на достижение состояния термодинамического равновесия, при котором химический потенциал каждого компонента становится одинаковым во всех частях рассматриваемого объема. Следует отметить, что диффузия относится к категории неравновесных процессов, поскольку она инициируется и поддерживается за счет теплового движения молекул, обусловленного их хаотичным перемещением внутри среды. В ходе этого процесса частицы вещества переходят из областей с более высокими значениями концентрации в зоны с меньшей плотностью распределения этих же частиц. Итог данного явления – установление устойчивого равновесного состояния, характеризующегося однородным распределением концентраций всех компонентов по всему объему системы.

Согласно первому закону Фика, который описывает явление молекулярной диффузии, количество  $i$ -го вещества  $dm_i$ , переносимого через поперечное сечение  $s$ , прямо пропорционально градиенту концентраций этого вещества. Математически это выражается следующим образом:

$$dm_i = -D_i \cdot s \frac{dC_i}{ds} d\tau,$$

где  $D$  – коэффициент диффузии  $i$ -го вещества, являющийся количественной характеристикой скорости переноса вещества под действием градиента концентраций. Этот параметр отражает способность вещества перемещаться в пространстве под воздействием градиентов концентраций и определяет интенсивность массопереноса. Важно отметить, что величина  $D$  зависит от природы вещества, температуры среды и других факторов.

Коэффициент диффузии играет ключевую роль в процессах массообмена и характеризуется тем, какое количество вещества может переместиться через единичную площадь поверхности за единицу времени при условии, что градиент концентраций равен единице. Это означает, что данный показатель представляет собой меру способности вещества к диффузионному переносу в определенных условиях.

Для коллоидно-дисперсных систем, где размер частиц значительно превышает размеры молекул, значение коэффициента диффузии существенно ниже, чем у молекул и ионов. Согласно теории Эйнштейна – Смолуховского, коэффициент диффузии для коллоидной частицы с радиусом  $r$ , находящейся в дисперсионной среде с вязкостью  $\eta$ , вычисляется по формуле

$$D = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A},$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура системы;  $N_A$  – число Авогадро.

Таким образом, коэффициент диффузии обратно пропорционален радиусу частицы и вязкости среды, что объясняет замедление диффузионных процессов в коллоидных системах по сравнению с обычными растворами. Диффузия в таких системах протекает в 100 – 10000 раз медленнее, что связано с большими размерами коллоидов и их низкой подвижностью.

Кроме того, уравнение Эйнштейна для диффузии устанавливает прямую зависимость между коэффициентом диффузии и средним сдвигом частицы при броуновском движении

$$(\Delta \bar{x})^2 = 2 \cdot D \cdot t.$$

Эта формула предоставляет возможность определять коэффициент диффузии путем измерения квадрата среднего сдвига частиц, особенно в тех случаях, когда прямое экспериментальное определение коэффициента затруднительно. Кроме того, формула помогает оценить размеры частиц, участвующих в процессе диффузии.

Оsmos представляет собой специфический вид диффузии, при котором молекулы растворителя перемещаются через полупроницаемую мембрану из области меньшей концентрации в область большей концентрации. Этот процесс обусловлен стремлением системы к выравниванию концентраций по обе стороны мембраны. В результате перемещения молекул растворителя возникает дополнительное давление,

называемое осмотическим давлением  $P$ , которое необходимо приложить к системе, чтобы предотвратить дальнейший поток молекул растворителя через мембрану.

Для идеальных растворов осмотическое давление рассчитывается по уравнению Вант-Гоффа

$$P = C \cdot R \cdot T,$$

где  $C$  – молярная концентрация раствора, моль/л (моль/м<sup>3</sup>).

Несмотря на то что уравнение Вант-Гоффа применимо и для коллоидных систем, в них предпочтительнее использовать понятие частичной концентрации  $\kappa$  вместо молярной концентрации, поскольку размеры коллоидных частиц гораздо больше размеров молекул. Частичная концентрация учитывает количество коллоидных частиц в единице объема, что делает расчеты более точными и удобными для анализа коллоидно-дисперсных систем. Формула для расчета осмотического давления в этом случае принимает следующий вид:

$$P = \kappa \cdot R \cdot T.$$

Важно подчеркнуть, что частичные концентрации в коллоидах обычно значительно ниже, чем в идеальных растворах, что приводит к снижению величины осмотического давления. Из-за малых значений осмотического давления и его нестабильности в коллоиде его измерение становится достаточно сложной задачей.

Процессы диффузии играют важную роль в формировании физико-химических свойств различных систем, включая коллоиды. Эти явления требуют детального изучения и учета при разработке технологических процессов и анализе поведения веществ в различных средах.

Седиментационно-диффузионное равновесие – один из ключевых аспектов исследования молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем. Этот феномен проявляется в процессе взаимодействия различных факторов, таких как сила тяжести, диффузия и особенности поведения частиц дисперсной фазы. При увеличении размеров коллоидных частиц возникают специфические закономерности, которые необходимо учитывать при проведении анализа подобных систем. Один из наиболее значимых моментов – воздействие силы тяжести на частицы дисперсной системы. В зависимости от соотношения плотностей дисперсной среды и диспергированного вещества происходит либо оседание частиц, либо их всплытие. Важно подчеркнуть, что данный фактор играет важную роль в определении конечного состояния системы.

Кроме того, скорость процесса диффузии в коллоидной системе также существенно замедляется по мере увеличения размера частиц. Однако в случае крупных частиц этот процесс становится менее выраженным.

Анализируя седиментационные процессы, можно выделить три основных типа систем.

1. Системы с седиментационной устойчивостью. В этом случае частицы распределены равномерно по всему объему дисперсной жидкости и влияние силы тяжести практически отсутствует. Такая ситуация характерна для высокодисперсных коллоидов, где размеры частиц находятся в диапазоне от 1 до 100 нм. Броуновское движение позволяет этим частицам оставаться во взвешенном состоянии.

2. Системы со стабильным седиментационно-диффузионным равновесием. В этой ситуации существует баланс между оседанием частиц под действием гравитации и их диффузией за счет теплового воздействия. Результатом этого баланса будет формирование устойчивого распределения концентрации частиц в объеме системы.

3. Полностью седиментированные системы. В таких системах все частицы осаждаются на дно сосуда. Данный эффект наблюдается у грубодисперсных систем, где размер частиц превышает один микрометр.

Исследование седиментационного равновесия требует учета множества факторов, включая взаимодействие силы тяжести, тепловое движение частиц и их размер. Эти аспекты признаны основными в понимании динамики дисперсных сред и могут служить основой для разработки новых методов контроля и управления этими системами.

Необходимо подчеркнуть, что процессы седиментации и диффузии тесно связаны с температурными условиями и вязкостью дисперсионной среды. Так, повышение температуры способствует увеличению энергии теплового движения частиц, что ведет к улучшению их распределения в растворе и замедлению скорости седиментационного процесса. В то же время вязкость оказывает значительное влияние на коэффициенты диффузии и седиментации: чем выше вязкость, тем медленнее протекают эти процессы.

При изучении систем с разными размерами частиц важно учитывать не только их физические свойства, но и воздействие различных внешних факторов, включая электрические и магнитные поля. Эти факторы способны изменить характер движений частиц, приводя к их

агрегации или, напротив, диспергированию. К примеру, в электрофоретических системах частицы могут перемещаться в электрическом поле под влиянием электрических сил, что кардинально изменяет их распределение в дисперсионной среде.

Седиментационно-диффузионное равновесие играет ключевую роль в обеспечении стабильности коллоидной системы. Понимание механизмов взаимодействия между седиментационными и диффузионными процессами позволяет разрабатывать более совершенные методы стабилизации и оптимизировать технологические процессы в таких областях, как материаловедение и промышленная химия.

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

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{m \cdot g(h_2 - h_1) N_A (\rho - \rho_0)}{R \cdot T \cdot \rho},$$

где  $v_1, v_2$  – частичные концентрации на высоте  $h_1$  и  $h_2$  соответственно;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно;  $N_A$  – число Авогадро.

Приняв во внимание, что  $m = \rho \cdot V$  и  $R = k \cdot N_A$ , получим

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{V g (h_2 - h_1) (\rho - \rho_0)}{k \cdot T},$$

где  $V$  – объем частицы;  $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – константа Больцмана.

Коллоидные системы подобно истинным растворам действительно демонстрируют молекулярно-кинетические свойства, однако степень их проявления значительно слабее. Это обусловлено большими размерами частиц дисперсной фазы, что приводит к уменьшению концентрации частиц в единице объема среды. В результате этого кинетическая энергия взаимодействия между частицами становится менее интенсивной, а их движение замедляется. Соответственно, такие параметры, как осмотическое давление, диффузия и скорость седиментации, также изменяются, причем их значения могут варьироваться в зависимости от условий окружающей среды, таких как температура, концентрация и состав дисперсионной среды. Эти особенности делают коллоиды уникальными объектами исследования, поскольку их поведение может отличаться от поведения классических растворов, несмотря на общие принципы термодинамики и кинетики.

### **3.2. Дисперсионный анализ грубодисперсных порошков методом седиментации. Основы седиментационного анализа**

Дисперсность вещества представляет собой одну из ключевых характеристик, определяющих многие его свойства, включая как физические, так и химические параметры. В технологической сфере дисперсность имеет огромное значение. Так, физико-механические показатели цемента напрямую связаны со степенью измельчения клинкерного сырья, тогда как укрывистость лакокрасочных материалов зависит от тонкости размолотого пигмента. Таким образом, дисперсная структура вещества оказывает влияние на широкий спектр его свойств и качеств, играя важную роль в разнообразных производственных процессах.

Исследование размеров частиц и распределение их по этим параметрам является предметом дисперсионного анализа, который включает различные методики. Для определения размеров крупных частиц (размером свыше 50 мкм) часто применяют ситовый метод. Сита, изготовленные из тонких металлических нитей или шёлковых волокон, позволяют классифицировать частицы по фракциям согласно размеру ячеек сетки.

Микроскопические методы также находят широкое применение. В случае грубодисперсных систем часто используют обычные оптические микроскопы, тогда как для исследования коллоидно-дисперсных сред предпочтительнее применять ультрамикроскопы или нефелометры. Эти приборы обеспечивают возможность наблюдения за мельчайшими частицами, недоступными для визуализации традиционными средствами.

Особое внимание заслуживает седиментационный анализ, основанный на измерении скорости осаждения частиц под действием силы тяжести. Этот метод особенно эффективен для оценки дисперсных характеристик различных суспензий и эмульсий. Он позволяет получить данные о распределении частиц по размерам, что важно для контроля качества продукции и оптимизации технологических процессов.

При описании полидисперсных систем применяются интегральные и дифференциальные функции распределения. Интегральная функция распределения  $Q(r)$  отражает относительное количество частиц в суспензии, имеющих данный или больший радиус  $r$ . Графическое представление этой функции в виде интегральной кривой (рис. 3.2) даёт возможность оперативно оценивать весовое содержание частиц разных фракций в исследуемой системе.

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

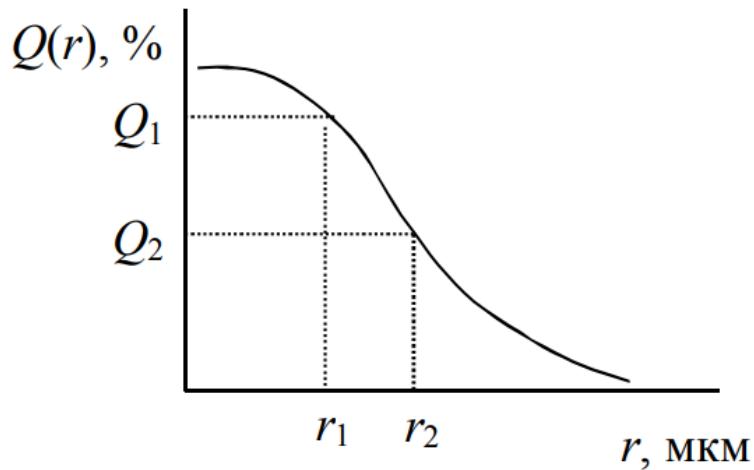


Рис. 3.2. Интегральная кривая распределения частиц по размерам

Более наглядное представление о фракционном составе дисперсной системы дает дифференциальная кривая распределения, представляющая собой зависимость функции распределения  $F(r) = dQ/dr$  (рис. 3.3).

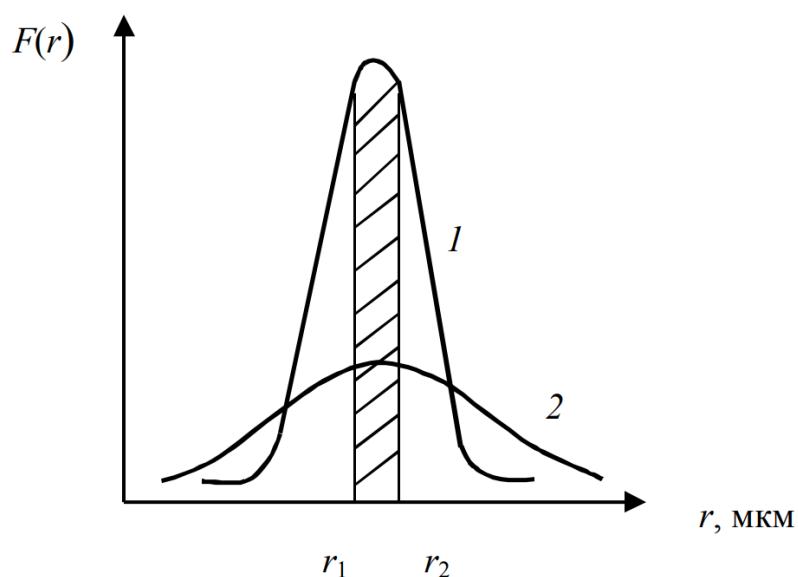


Рис. 3.3. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам

Рассмотрим особенности формы дифференциальных кривых, характерных для различных типов дисперсных систем. Дифференциальная кривая представляет собой статистическое распределение, которое обычно имеет один максимум, однако возможны и другие варианты. Важно отметить, что форма этой кривой может значительно варьироваться в зависимости от степени однородности системы.

В случае, когда интервалы радиусов на дифференциальной кривой являются узкими, а её пиковый показатель выражен на высоком уровне, подобная система демонстрирует тенденцию приближения к состоянию монодисперсности (см. кривую 1). Напротив, если кривая характеризуется растяжением вдоль оси абсцисс, при котором её максимальный уровень становится менее выраженным, это является свидетельством увеличения степени полидисперсности данной системы (сравните с кривой 2).

Пик на дифференциальной кривой указывает на тот размер частиц, который встречается наиболее часто в анализируемой суспензии. Общая площадь, образованная под дифференциальной кривой относительно оси абсцисс, отображает совокупную численность всех частиц вне зависимости от их величины, составляющую 100 % от общего количества. Когда рассматривается определённый сегмент кривой, ограниченный двумя фиксированными значениями радиусов  $r_1$  и  $r_2$ , площадь соответствующего участка криволинейной трапеции будет отражать процентное содержание частиц указанного диапазона размеров в общем объёме суспензионного состава.

Следует отметить, что подобные характеристики распределения частиц по размерам играют ключевую роль в оценке свойств дисперсных систем, таких как суспензии. Анализ данных параметров позволяет сделать выводы об однородности системы, её стабильности и потенциальном поведении в различных условиях эксплуатации. Это особенно важно в тех случаях, когда требуется обеспечить оптимальные условия для протекания химических реакций или физико-химических процессов, где наличие однородных частиц может существенно влиять на конечный результат.

Процесс седиментации, или оседания частиц под воздействием гравитационных сил, характеризуется движением частиц под влиянием силы  $F_g$ , которая эквивалентна весу частицы в конкретной среде. В случае сферических частиц радиусом  $r$  эта сила определяется следующим образом:

$$F_g = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g. \quad (3.1)$$

Движению частиц в вязкой среде противодействует сила вязкого сопротивления среды, зависящая от скорости движения частицы и определяемая законом Стокса:

$$F_c = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot u. \quad (3.2)$$

Сила вязкого сопротивления  $F_c$  пропорциональна скорости частицы до тех пор, пока не достигнет значения силы тяжести  $F_g$ , после чего скорость частицы будет постоянной. Скорость частицы можно определить из гидродинамического равновесия

$$u = \frac{2}{9 \cdot \eta} r^2 (\rho - \rho_0) g. \quad (3.3)$$

Зависимость (3.3) можно использовать для расчета радиуса коллоидной частицы, движущейся в вязкой среде:

$$r = \sqrt{\frac{u \cdot 9 \cdot \eta}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (3.4)$$

Все величины под корнем выражения (3.4), кроме скорости  $u$ , постоянны, поэтому введем обозначение

$$K = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta}{2(\rho - \rho_0)g}} \quad (3.5)$$

и упростим выражение для расчета скорости движения частиц

$$r = K \sqrt{u}. \quad (3.6)$$

Если известны расстояние, пройденное частицей (высота столба  $H$ ), и время  $\tau$ , за которое она его проходит, то

$$r = K \sqrt{\frac{H}{\tau}}. \quad (3.7)$$

Необходимо отметить, что приведённые выше зависимости (3.1 – 3.7) являются корректными лишь при соблюдении ряда допущений.

*Форма частиц.* Предположение о том, что геометрическая форма частиц является сферической, обусловлено тем, что метод седиментационного анализа основывается на расчёте радиуса частицы таким образом, будто она имеет форму шара. Несмотря на возможное разнообразие форм реальных частиц в суспензии, при проведении анализа используется понятие эквивалентного радиуса, который соответствует радиусу воображаемого шарообразного тела, обладающего такой же скоростью осаждения, как и реальная частица. Таким образом, расчёт радиуса по уравнению (3.4) носит условный характер и позволяет определить так называемый эквивалентный радиус, характеризующий скорость осаждения частиц.

*Ограничение по наличию скольжения дисперсионной среды по поверхности частиц* дисперсной фазы означает, что жидкость, окружающая частицы, может перемещаться вместе с ними, если она обладает хорошей способностью к смачиванию твердой поверхности. Это происходит потому, что молекулы жидкости, находящиеся непосредственно у границы раздела фаз, перемещаются совместно с частицей, а не скользят по ее поверхности. Это свойство жидкости позволяет ей образовывать прочную связь с частицей и перемещаться вместе с ней, что важно для понимания поведения дисперсных систем. Данный эффект учитывается введением коэффициента вязкости в уравнение Стокса. Исходя из этого, для обеспечения точности результатов седиментационного анализа важно использовать жидкость, которая способна эффективно смачивать твёрдые частицы.

*Отсутствие взаимодействия между частицами.* Указанное условие выполняется при относительно низких концентрациях суспензий, когда среднее расстояние между отдельными частицами превышает 20 эквивалентных радиусов. Это обеспечивает отсутствие значимого влияния взаимодействий между частицами друг на друга, что делает возможным использование метода седиментации без учёта дополнительных факторов. Именно поэтому для проведения седиментационных анализов рекомендуется применять суспензии с концентрацией порядка 0,5 – 2,0 % по массе.

*Ламинарность движения частиц и постоянство скорости.* Седиментация должна происходить в условиях ламинарного течения с установившейся скоростью, что накладывает ограничения на размеры исследуемых частиц. Методика седиментационной оценки подходит для частиц диаметром от 1 до 100 мкм. Более крупные частицы значительную часть своего пути проходят с ускорением, что может привести к возникновению турбулентных потоков в среде. С другой стороны, частицы меньшего размера (менее 1 мкм) оседают очень медленно и могут формировать устойчивую систему, где процессы оседания компенсируются действием броуновского движения.

Процесс лабораторных испытаний седиментации заключается в оценке изменения массы накопленного осадка в зависимости от времени оседания. На практике это выражается в построении графика зависимости массы осадка  $m$  от времени  $t$ .

Рассмотрим случай седиментации в монодисперсной системе, где все частицы имеют одинаковый размер. В таком случае кривая оседания будет представлять собой прямую линию, начинающуюся в начале координат  $OA$  (рис. 3.4, а).

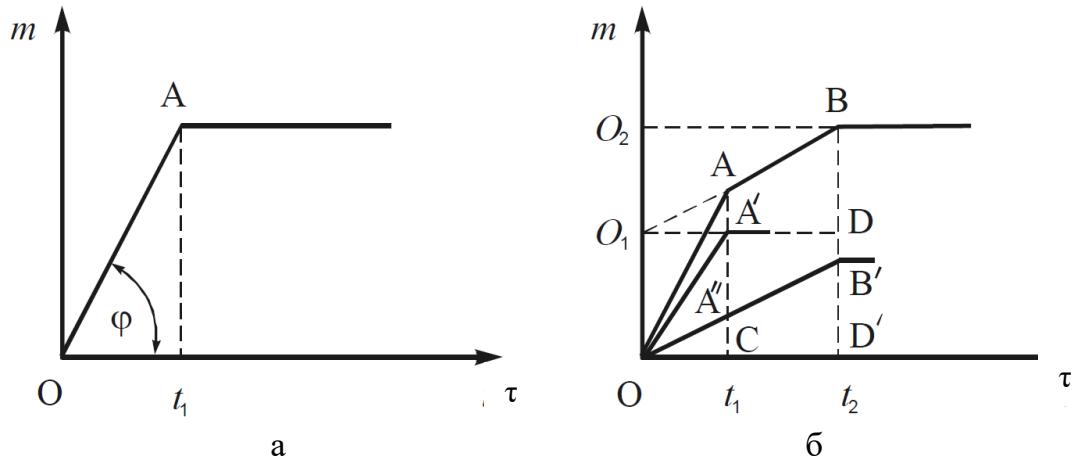


Рис. 3.4. Зависимость накопления массы осадка от времени для монодисперсной (а) и бидисперсной (б) систем

Тангенс угла ее наклона характеризует скорость накопления осадка

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{dm}{d\tau} = \text{const.}$$

В бидисперсной системе, состоящей из двух монодисперсных фракций, частицы разного размера оседают одновременно. Кривая оседания в этом случае представляет собой ломаную линию  $OAB$  (рис. 3.4, б). За время  $\tau_1$  будут оседать одновременно крупные и мелкие частицы. Общее увеличение массы седиментационного осадка за это время будет происходить по прямой  $OA$ . К моменту времени  $\tau_1$  осядут все крупные частицы и на кривой седиментации появится излом (точка  $A$ ). Линия  $AB$  отражает седиментацию мелкой фракции. Перенося ее в начало координат, получим зависимость, отражающую оседание только мелкой фракции. Эта зависимость представлена на рис. 3.4, б прямой  $OB'$ . Общее увеличение массы седиментационного осадка за время  $\tau_1$  будет происходить по прямой  $OA$ , полученной сложением ординат линий  $OA'$  и  $OA''$ . Из рис. 3.4, б видно, что отрезок ординаты  $OO_1$  равен массе наиболее крупных частиц  $m_1$ , а  $O_1O_2$  – массе частиц меньших размеров  $m_2$  ( $OO_1 = A/C$ ;  $O_1O_2 = B'D' = BD$ ). Отсюда следует, что продолжение линейной зависимости осаждения мелкой

(второй) фракции (прямая  $AB$ ) до пересечения с осью ординат приводит к разделению последней на отрезки, отвечающие массам последовательно осажденных фракций. Размеры этих двух фракций могут быть вычислены по временам их полного осаждения  $\tau_1$  и  $\tau_2$  и пройденной частицами высоты оседания  $H$

$$r_1 = K \sqrt{\frac{H}{\tau_1}}; r_2 = K \sqrt{\frac{H}{\tau_2}}. \quad (3.8)$$

В полидисперсной системе частицы, обладающие различными радиусами, проходят процесс седиментации одновременно, однако их скорости оседания существенно различаются. При условии, что каждая частица ведет себя независимо от других, можно предположить, что общая кривая представляет собой результат наложения множества отдельных кривых оседания частиц монодисперсных систем. Соответственно, изменение массы осадка во времени будет отображаться в виде гладкой кривой (рис. 3.5), которая демонстрирует постепенное увеличение количества осевших частиц без резких скачков или изломов.

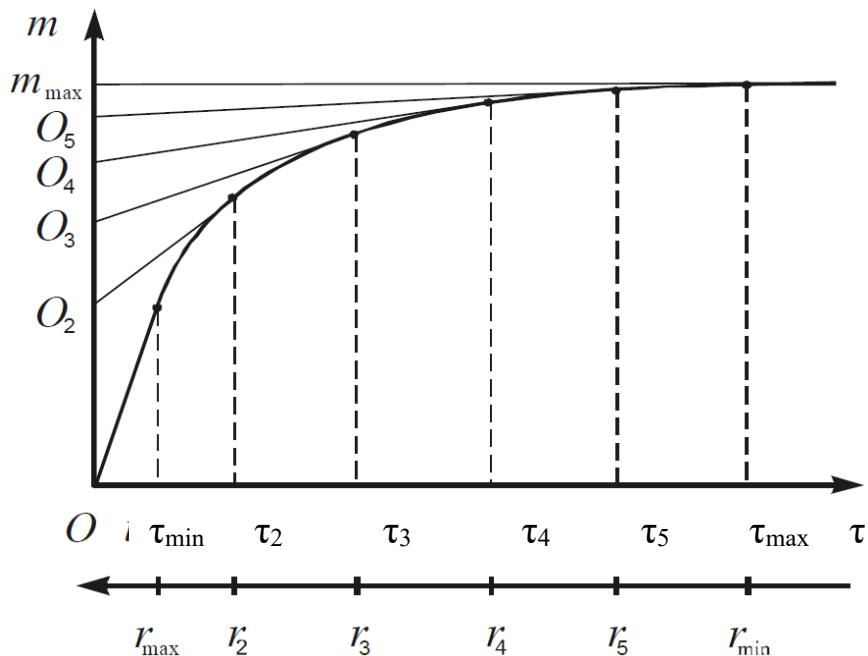


Рис. 3.5. Кривая оседания полидисперсной супензии

Используя кривую оседания, можно построить интегральную и дифференциальную кривые распределения, которые позволяют определить распределение частиц по размерам и фракционный состав исследуемого порошка. Дифференциальная кривая распределения показывает, как частицы распределяются по размерам, а интегральная кривая –

какое количество частиц имеет размер меньше или больше определенного значения. Используя эти кривые, можно определить фракционный состав порошка и распределение частиц по размерам.

Например, если на интегральной кривой показано, что 50 % частиц имеют размер меньше 10 мкм, это означает, что половина частиц в порошке имеют размер меньше 10 мкм. Аналогично, если на дифференциальной кривой показано, что максимальное количество частиц имеет размер 5 мкм, это означает, что частицы размером 5 мкм являются наиболее распространенными в порошке.

### **3.3. Обработка кривой оседания полидисперсной системы.**

#### **Построение интегральной и дифференциальной кривых**

Обработку данных седиментационного анализа проводят методом графического дифференцирования кривой накопления осадка  $m = f(\tau)$ . Обработка кривой оседания основана на уравнении Сведберга – Одена, описывающем накопление осадка в процессе оседания частиц:

$$m_i = m_{i1} + m_{i2} = m_{i1} + \tau_i \frac{dm}{d\tau}.$$

Уравнение Сvedberga – Odena разделяет общую массу образовавшегося осадка  $m_i$  к моменту времени  $\tau_i$  на две составляющие:  $m_{i1}$  – масса частиц, радиус которых больше или равен  $r_i$ , осевших к моменту времени  $\tau_i$ , и  $m_{i2}$  – масса частиц, радиус которых меньше  $r_i$ , которые осели не полностью и еще продолжают оседать.

Это уравнение имеет простой физический смысл: скорость накопления массы осадка  $dm/d\tau$  в любой заданный момент времени  $\tau_i$  обусловлена оседанием частиц меньшего размера. Поскольку до рассматриваемого момента времени  $\tau_i$  накопление частиц шло с постоянной скоростью, то  $\tau_i (dm/d\tau)$  представляет собой массу частиц, оседающих к этому моменту времени  $\tau_i$ , а остаток – массу более крупных ранее седиментированных частиц. Величина  $m_{i1}$  по физическому смыслу производной будет отрезком, отсекаемым на оси ординат касательной к кривой  $m = f(\tau)$ .

Графический метод обработки кривой оседания полидисперсной системы заключается в проведении касательных к разным точкам кривой накопления осадка  $m = f(\tau)$  для определения по каждой из них соответствующего  $m_{i1}$  и  $\tau_i$ . По измеренным значениям, используя формулу (3.7), рассчитывают соответствующие значения радиусов частиц

и находят соотношения  $m_{i1}/m_{\max}$ . Полученных данных достаточно для построения интегральной функции распределения  $Q(r)$ , показывающей процентное содержание в суспензии частиц данного и большего радиуса  $r$ . Дифференцированием этой кривой получают дифференциальные кривые статистического распределения  $F(r)$ .

Функция распределения массы частиц по их размерам представляет собой долю частиц, имеющих радиус в интервале от  $r_i$  до  $(r_i + dr)$ , т. е. распределение частиц по размерам.

Обработку кривой седиментации полидисперсной системы выполняют методом касательных следующим образом.

1. Проводят касательную к графику из начала координат, абсцисса точки отрыва касательной от кривой соответствует времени полного осаждения  $\tau_{\min}$  самых крупных частиц полидисперсной системы. По минимальному времени осаждения, используя формулу (3.7), определяют наибольший радиус  $r_{\max}$  частиц исследуемой полидисперсной системы.

2. Параллельно оси абсцисс проводят касательную на правой границе кривой седиментации; точка отрыва горизонтали от кривой седиментации соответствует времени полного осаждения всех частиц системы  $\tau_{\max}$ , а ордината – массе всех осажденных частиц  $m_{\max}$ . По времени полного осаждения, используя формулу (3.7), определяют наименьший радиус  $r_{\min}$  частиц исследуемой полидисперсной системы.

3. Установленный интервал фракций  $r_{\min} – r_{\max}$  полидисперсной системы рассматривают, разделив его на несколько небольших участков (не менее 10). Для каждого размера частиц на графике кривой оседания проводят линии, параллельные оси ординат, определяют продолжительность полного осаждения  $\tau_2, \tau_3, \tau_4$  и так далее и вычисляют по формуле (3.8) предельные радиусы фракций  $r_2, r_3, r_4$  и т. д.

4. Определяют относительное содержание частиц в интервале от  $r_i$  до  $(r_i + dr)$ : к точкам кривой  $O_2, O_3, O_4$  и так далее проводят касательные до пересечения с осью ординат. Разности ординат точек пересечения  $O_2, O_3, O_4$  и так далее с началом координат есть массы частиц  $m_2, m_3, m_4$  и так далее, соответствующие радиусу больше или равному  $r_2, r_3, r_4$  и т. д. Если эти массы выразить в долях к общей массе осадка  $m_{\max}$ , то получают относительное содержание частиц интервала каждой фракции  $Q_i$ :

$$Q_2 = \frac{m_2}{m_{\max}}, Q_3 = \frac{m_3}{m_{\max}} \text{ и т. д.}$$

5. Соединив последовательно рассчитанные значения относительного содержания  $Q_i$ , получают интегральную функцию седиментации  $Q(r)$ , показывающую относительное содержание в суспензии частиц данного и большего радиуса  $r$ .

6. Определяют значения дифференциальной функции распределения  $F(r)$  частиц по радиусам, рассматривая интервалы между радиусами  $r_{\max}, r_2, r_3, r_4$  и т. д. Значения дифференциальной функции распределения для частиц рассчитывают по формуле

$$F_i = \frac{\Delta Q}{\Delta r}.$$

Каждому значению дифференциальной функции распределения  $F_i$  на оси абсцисс откладывают среднее арифметическое значение радиусов на рассматриваемом интервале

$$r_{i, \text{ср}} = \frac{r_i + r_{i+1}}{2}.$$

Дифференциальная функция  $F(r)$  распределения показывает, какая доля осевших частиц приходится на данный интервал радиусов.

Экстремум на дифференциальной кривой распределения позволяет судить о том, частицы какого интервала радиусов преобладают в рассматриваемой полидисперсной системе.

### **Лабораторная работа № 3** **Суспензии. Дисперсионный анализ порошков** **методом седиментации**

#### **Цель работы:**

1. Провести дисперсионный анализ, который позволит оценить распределение частиц по размеру.
2. Построить кривую оседания полидисперсной системы.
3. Графическим методом построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц по размерам исследуемой дисперсной системы.
4. Определить фракционный состав порошка.

#### **Оборудование и реактивы:**

1. Торсионные весы.
2. Порошок для исследования, по указанию преподавателя: кварц  $\rho = 2650 \text{ кг/м}^3$ , карбонат кальция  $\rho = 2710 \text{ кг/м}^3$ , сульфат бария  $\rho = 4500 \text{ кг/м}^3$ , оксид меди(II)  $\rho = 6310 \text{ кг/м}^3$ .

## Порядок выполнения работы

При выполнении дисперсионного анализа основное внимание уделяется экспериментальному исследованию скорости накопления осадка порошкового материала. Для проведения измерений массы оседающих частиц используются торсионные весы (см. рисунок), где фиксируется изменение массы частиц, осевших на чаше 8, которая находится внутри стеклянного цилиндра с суспензией исследуемого порошка 7.

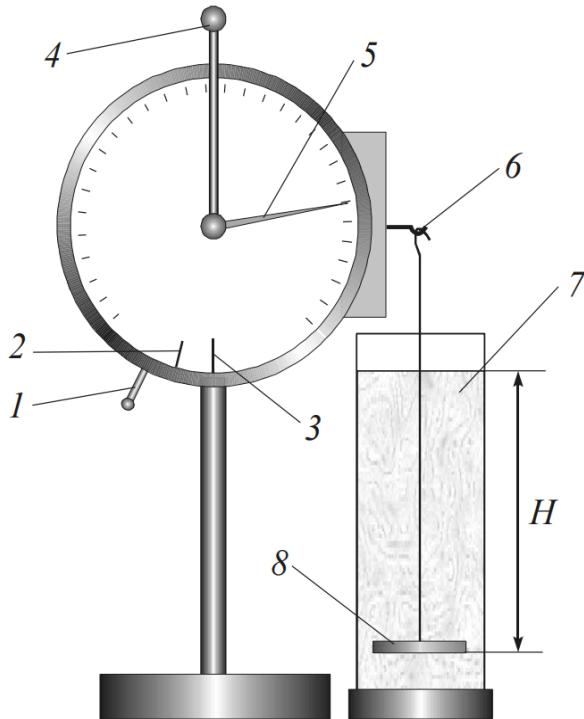


Схема торсионных весов:

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

Чаша подвешена на специальный крюк 6, который является окончанием коромысла весового устройства. Стеклянный цилиндр наполняют дистиллированной водой таким образом, чтобы уровень воды находился примерно на 1–2 см ниже верхнего края цилиндра. После этого цилиндр устанавливают справа от прибора, и металлическую чашу, закрепленную на стеклянном коромысле, аккуратно опускают в воду так, чтобы она находилась симметрично относительно стенок цилиндра. Далее арретир весов освобождают путем перемещения рычага 1

вправо, после чего весы приводят в состояние равновесия посредством вращения рукоятки 4 стрелочного указателя 5 против часовой стрелки до момента, когда указатель равновесия 2 оказывается напротив вертикальной линии 3.

Затем производят запись показаний шкалы весов – этот показатель будет соответствовать начальной массе  $m_0$  пустой чаши в водной среде. С использованием линейки измеряют высоту столба жидкости  $H$  над чашей (т. е. расстояние от нижней части чаши до уровня воды в цилиндре). После этого весы снова арретируют (рычаг 1 перемещают влево) и чашу вместе с коромыслом извлекают из цилиндра.

Следующим этапом подготовки является создание суспензии. Навеску исследуемого порошкообразного вещества, составляющего 1,5 % от общей массы суспензии, добавляют в цилиндр с дистиллированной водой и тщательно перемешивают при помощи специальной лепестковой мешалки. Перемещение мешалки вверх-вниз в течение 2 – 3 мин позволяет равномерно распределить частицы суспендированного вещества по всему объёму жидкости. Затем чашу, подвешенную на крюке коромысла 6, быстро погружают обратно в суспензию. Одновременно с этим включают секундомер, и арретирование весов снимается (рычаг 1 вновь перемещается вправо).

По мере того как частицы суспендируемого вещества начинают оседать на чашу, указатель равновесия смещается в левую сторону. Первое измерение проводят спустя 10 с после начала эксперимента. Плавным движением рукоятки 4 указательную стрелку 5 перемещают против часовой стрелки, пока весы не достигнут состояния равновесия (указатель равновесия возвращается к вертикальной отметке 3). Взвешивание осуществляется сначала каждые 10 – 15 с, но по мере замедления процесса оседания интервалы между измерениями увеличиваются до 30 с, 1 мин, 2 мин и, наконец, 5 мин. Процесс считается завершенным, когда два последовательных взвешивания с минимальным интервалом в 5 мин показывают одинаковые значения. По завершении всех измерений весы арретируют, снимают и промывают чашу.

Результаты измерений (показания шкалы и временные отметки) заносят в таблицу. Далее вычисляют разности  $\Delta t$  между текущими показаниями шкалы  $t$  и первоначальными значениями  $t_0$ , которые пропорциональны массе накопленного осадка на чаше весов.

## Экспериментальные данные для построения кривой седиментации

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

## Порядок обработки экспериментальных данных

Обработку экспериментальных данных проводят по методикам, описанным в пп. 3.2 и 3.3.

1. По данным, полученным при эксперименте, строят график зависимости массы осадка от времени оседания частиц. Кривую седиментации рекомендуется вычерчивать на миллиметровой бумаге.

2. Используя кривую скорости оседания, по формулам (3.5) и (3.7) определяют радиусы частиц.

3. Выполняют графическую обработку кривой скорости оседания (см. п. 3.3) для построения интегральной функции распределения  $Q(r)$  и дифференциальной кривой распределения частиц по размерам  $F(r)$ .

4. После завершения обработки экспериментальных данных необходимо сделать вывод о фракционном составе порошка.

## Контрольные вопросы

1. Какие факторы обусловливают самопроизвольное перемещение частиц?

2. Какова физическая интерпретация коэффициента диффузии? Каким способом он рассчитывается?

3. Дайте определение понятию дисперсности системы. Какие количественные показатели используются для оценки степени дисперсности?

4. Каким образом различные факторы оказывают влияние на степень дисперсности системы?

5. Перечислите параметры, изменения которых могут приводить к увеличению либо снижению скорости оседания частиц, и представьте соответствующие математические выражения.

6. Что понимается под термином «константа седиментации»? Каковы ее единицы измерения и что именно она характеризует? Запишите выражение для константы седиментации сферических частиц, если их осаждение подчиняется закону Стокса.

7. Каково определение понятия «дисперсионный анализ»? Какие параметры оцениваются с помощью данного метода? Назовите известные вам группы методов дисперсионного анализа.

8. На основе какого физического принципа функционирует метод седиментационного анализа? Дайте определение термина «седиментационная кривая». Нарисуйте седиментационные кривые для моно-, би- и полидисперсных систем.

9. Опишите процедуру обработки седиментационных кривых полидисперсной системы методом касательных.

10. Какую информацию предоставляют интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц дисперсной фазы по размеру? Как они строятся?

11. Как проводится седиментационный анализ кинетически устойчивых систем (например, золей или растворов высокомолекулярных соединений)?

12. Выведите формулу для расчета константы седиментации для случая, когда осаждение сферических частиц подчиняется закону Стокса. В чем состоит физический смысл каждой из переменных, входящих в данное уравнение?

## Глава 4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Электромагнитные световые волны, попадающие в дисперсную среду, вызывают ряд физических явлений, таких как поглощение, преломление, отражение, прохождение и рассеяние света. Эти процессы зависят от размеров дисперсных частиц относительно длины волны падающего излучения. Когда частицы значительно крупнее длины волны света, они преимущественно отражают излучение. Такое поведение наблюдается в грубодисперсных системах, где размеры частиц существенно превосходят длину волны света в видимом диапазоне.

В случае коллоидов, когда размеры частиц сопоставимы с длиной волны света или даже меньше её, преобладает эффект рассеяния света. Рассеяние представляет собой процесс взаимодействия света с частицами среды, приводящий к изменению направления распространения и интенсивности светового потока. Этот феномен характерен для различных сред, включая коллоиды, растворы, газы и аэрозоли. Факторы, влияющие на интенсивность и направление рассеяния, включают размер и форму частиц, их концентрацию, а также длину волны падающего света. В результате рассеяния свет может распространяться в разных направлениях, что приводит к изменениям в его интенсивности и спектральном составе.

Для изучения этих процессов важно учитывать характеристики среды, в которой происходят указанные явления. Так, например, в оптически плотных растворах рассеяние может приводить к значительному ослаблению проходящего через них света, тогда как в прозрачных средах этот эффект менее выражен. Следует отметить, что рассеяние зависит от угла падения света на частицу и от ориентации этой частицы относительно источника света.

В частности, светорассеяние может быть использовано для определения размера и формы частиц, концентрации частиц, а также для исследования свойств коллоидных растворов и наночастиц. Кроме того, светорассеяние может быть использовано для разработки новых методов анализа и измерения свойств материалов.

Светорассеяние изучал Тиндалль в 1868 году. Он заметил, что при боковом освещении коллоидного раствора на темном фоне появляется голубоватое свечение вдоль путей световых лучей (конус Тиндалля), которое названо опалесценцией из-за схожести с минералом опал, обладающим таким цветом.

Светорассеяние в истинных и коллоидных растворах имеет ряд отличий, связанных с размерами частиц, их взаимодействием со светом и особенностями распределения света после прохождения через среду.

Истинный раствор представляет собой однородную смесь, в которой вещество полностью растворено на уровне отдельных молекул или ионов. Размеры таких частиц крайне малы – порядка нескольких ангстрем ( $10^{-10}$  м). При этом свет проходит через такой раствор практически без изменения направления, так как длина волны видимого света гораздо больше размера частиц. Светорассеяние в истинном растворе минимально и обычно связано лишь с незначительными флюктуациями плотности среды.

Коллоиды представляют собой дисперсные системы, в которых размер частиц составляет от 1 до 1000 нм (или 1 мкм), т. е. они находятся в диапазоне между истинными растворами и суспензиями. Частицы в коллоидах достаточно велики, чтобы заметно влиять на прохождение через них света. Когда свет попадает на такие частицы, он испытывает рассеяние за счет явления, известного как эффект Тиндаля.

Основные отличия светорассеяния истинных и коллоидных растворов:

1. Размер частиц. В истинных растворах частицы настолько малы, что свет практически не рассеивается. В коллоиде же частицы имеют сравнимые с длиной волны света размеры, поэтому свет активно рассеивается.

2. Тип рассеяния. В истинном растворе светорассеяние незначительно и происходит преимущественно за счёт рэлеевского механизма (размер частиц намного меньше длины волны падающего света), тогда как в коллоидных системах светорассеяние выражено сильно и включает как рэлеевский, так и миевский механизмы (размеры частиц сопоставимы с длиной волны падающего света).

3. Интенсивность светорассеяния. В коллоидной системе светорассеяние значительно сильнее, чем в истинных растворах. Это связано с тем, что большие частицы эффективнее отклоняют световые лучи. В результате коллоидные системы могут казаться мутными или опалесцентными.

4. Поляризация света. Рассеянный свет в коллоидной системе может быть поляризован, тогда как в истинном растворе поляризации почти нет.

Согласно теории светорассеяния, разработанной Рэлеем, при прохождении световой волны через среду происходит процесс поляризации коллоидных частиц. В результате этого образуются дипольные моменты, обладающие изменяющимися электромагнитными характеристиками. Эти диполи начинают испускать световые волны в разных направлениях, что и объясняет явление рассеяния света.

В процессе исследования явления светорассеяния в дисперсных системах Рэлей выдвинул ряд условий, соблюдение которых необходимо для корректного проведения анализа.

1. Частицы, участвующие в процессе светорассеяния, должны отличаться малыми размерами и иметь форму, близкую к сферической. Максимальный диаметр таких частиц не должен превышать одну тридцатую часть длины волны падающего света. Это условие связано с тем, что при больших размерах частиц характер рассеянного света будет значительно изменяться за счет эффектов дифракции и интерференции, что усложнит анализ.

2. Частицы должны обладать определенными физическими свойствами. К ним относится неспособность проводить электрический ток, а также отсутствие цвета и оптическая изотропия. Эти характеристики обеспечивают однородность среды и позволяют исключить влияние дополнительных факторов на процесс рассеяния света.

3. Концентрация частиц в системе должна быть достаточно низкой. Это требование обусловлено необходимостью обеспечить значительное расстояние между частицами, которое должно заметно превосходить длину волны света. Такое ограничение позволяет избежать взаимодействия рассеянных волн друг с другом, что могло бы привести к искажению результатов эксперимента.

4. Объем исследуемой системы должен быть ограничен таким образом, чтобы минимизировать вероятность возникновения вторичных процессов рассеяния. В противном случае эти дополнительные эффекты могли бы исказить результаты измерений и затруднить интерпретацию данных.

В соответствии с теорией Рэлея интенсивность рассеянного света пропорциональна четвертой степени частоты света

$$I_p = 24 \cdot \pi^3 \cdot I_0 \frac{n_i^2 - n_0^2}{n_i^2 + n_0^2} \frac{v \cdot V^2}{\lambda^4},$$

где  $I_p$ ,  $I_0$  – интенсивности соответственно рассеянного и падающего света;  $n_i$ ,  $n_0$  – показатели преломления света соответственно дисперсной

фазы и дисперсионной среды;  $v$  – частичная концентрация;  $V$  – объем частицы;  $\lambda$  – длина световой волны.

Это означает, что более короткие волны, такие как синяя, рассеиваются значительно сильнее, чем длинные волны, например красные. Поэтому в атмосфере Земли, где рассеяние солнечного света происходит из-за молекул воздуха, мы наблюдаем голубое небо – синий цвет преобладает благодаря более интенсивному рассеянию.

Кроме того, при взаимодействии света с коллоидными системами возникает явление, известное как флуоресценция, когда частицы не только рассеивают свет, но и поглощают свет, переизлучая его с более длинной волной. Этот механизм лежит в основе многих технологий: от медицинской диагностики до создания осветительных приборов.

Уравнение Рэлея является основой для применения оптических методов анализа дисперсных систем посредством светорассеяния. Из этого уравнения следуют некоторые свойства.

Интенсивность рассеянного света  $I_p$  увеличивается с возрастанием разницы между коэффициентами преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды. В связи с этим растворы высокомолекулярных соединений практически не проявляют опалесценцию, в то время как золи демонстрируют её достаточно ярко.

При условии неизменной массовой концентрации интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна объёму, следовательно, размеру частиц. Это даёт возможность использовать рассеяние света для определения размеров частиц.

Интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвёртой степени длины волны  $\lambda^4$ . Таким образом, при прохождении через среду белого света происходит преимущественное рассеяние коротких волновых компонентов, таких как синие и фиолетовые части спектра. Именно этот эффект обуславливает голубой оттенок неба, морской воды, а также снятого молока. Коллоидные системы, освещаемые проходящим светом, характеризуются оранжевыми и красными оттенками, поскольку они частично теряют короткие волны синего и фиолетового диапазонов, что особенно заметно при восходе и закате солнца.

Однако соотношение  $I_p \sim \lambda^{-4}$  перестаёт быть актуальным, когда размер частиц дисперсной фазы приближается к длине волны света. По мере увеличения размеров частиц зависимость интенсивности рассеяния от длины волны становится менее выраженной. Например, если

размеры частиц превышают длину волны света, интенсивность рассеяния начинает изменяться обратно пропорционально квадрату длины волны. Этот принцип нашёл своё применение в области сигнализации и радиолокации, где красный цвет часто используется в качестве предупреждающего сигнала благодаря своей высокой заметности на больших дистанциях даже в неблагоприятных метеорологических условиях.

Для детального изучения дисперсных систем применяются различные оптические методы, включая ультрамикроскопию и нефелометрию. Эти методики позволяют определить размеры и форму частиц, их концентрацию, а также оценить стабильность коллоидных систем. Особенностью ультрамикроскопии является то, что частицы визуально воспринимаются как светящиеся объекты на тёмном фоне, что значительно увеличивает разрешающую способность метода и делает возможным обнаружение частиц диаметром всего лишь 2 – 3 нм.

При изучении коллоидных систем важно понимать, что распределение частиц в растворе может существенно влиять на их оптические свойства. В частности, равномерное распределение частиц способствует более гармоничному рассеиванию света, в то время как агрегация может привести к искажению цветовой гаммы. Это явление наблюдается, например, у молока, где жировые глобулы и белки, находящиеся в дисперсии, создают оптический эффект, дающий характерный белый цвет. Влияние распределения размеров частиц на рассеяние света также подчеркивает необходимость контроля структуры коллоидов для получения стабильных и предсказуемых свойств.

Разнообразные аналитические подходы, включая метод динамического рассеяния света, предоставляют возможность не только проводить измерения размеров частиц, но и осуществлять оценку динамики их взаимодействия. Эти знания находят применение как в научных исследованиях, так и в различных отраслях промышленности, например при создании лакокрасочных материалов или косметических продуктов, где обеспечение стабильности сусpenзий является ключевым фактором успеха.

Метод нефелометрии представляет собой исследование, основанное на измерении интенсивности света, рассеянного в кювете с дисперсной системой. Данный подход позволяет анализировать характеристики дисперсных систем, такие как размеры и концентрация частиц, а также параметры дисперсионной среды и дисперсной фазы.

В случае проведения измерений на одной и той же длине волн падающего света для дисперсных систем с идентичными характеристиками дисперсионной среды и аналогичной дисперсной фазой, но отличающимися концентрациями и объёмами дисперсных частиц уравнение Рэлея может быть представлено следующим образом:

$$I_p = I_0 \cdot k \cdot v \cdot V^2, \quad (4.1)$$

где  $k$  – константа;  $v$  – частичная концентрация;  $V$  – объем частицы. На основании данного уравнения можно сделать вывод о том, что, располагая информацией о концентрации либо размере частиц в эталонной системе, можно вычислить соответствующие значения размера и концентрации в изучаемой дисперсной системе путём сравнения интенсивностей рассеянного света между двумя системами. Таким образом, данное уравнение демонстрирует зависимость интенсивности рассеянного света от концентрации и объёма дисперсных частиц наряду с влиянием коэффициента рассеяния, зависящего от характеристик дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Этот метод особенно полезен при анализе сложных многокомпонентных систем, когда требуется высокая точность оценки параметров, влияющих на конечные свойства продукта. Например, в фармацевтической индустрии он применяется для контроля качества препаратов, содержащих взвешенные частицы, а в пищевой промышленности – для обеспечения однородности эмульсий и супензий.

Современные технологии нефелометрического анализа значительно упрощают процесс получения данных и повышают точность результатов, позволяя оперативно корректировать производственные процессы и улучшать качество продукции.

Турбидиметрический метод представляет собой способ измерения интенсивности света, который проходит через дисперсную систему. При прохождении через такую среду часть света рассеивается, а другая часть поглощается, что ведет к снижению общей интенсивности проходящего света. Рассеянный свет не преобразуется в тепловую энергию, поэтому его можно назвать «фиктивным поглощением». В таком контексте применимо уравнение Бугера – Ламберта – Бера, описывающее уменьшение интенсивности света при его прохождении через поглощающую среду. Уравнение принимает следующий вид:

$$\ln \frac{I_0}{I_{\pi}} = 2,3 \cdot D = t \cdot l, \quad (4.2)$$

где  $I_0$  и  $I_{\pi}$  – интенсивности падающего и прошедшего света соответственно;  $D = \lg(I_0/I_{\pi})$  – оптическая плотность;  $t$  – мутность системы;  $l$  – толщина слоя системы.

Уравнение Бугера – Ламберта – Бера используется для расчета коэффициента поглощения дисперсной системы, который играет ключевую роль в турбидиметрии. Данный коэффициент может применяться для оценки таких параметров, как концентрация дисперсных частиц, их размеры и другие характеристики системы.

Сравнивая уравнения Рэлея (4.1) и Бугера – Ламберта – Бера (4.2), получаем следующее соотношение:  $D = e^{-k \cdot v \cdot V^2}$ .

Это выражение показывает зависимость оптической плотности от концентрации и объема частиц дисперсного вещества. Такой подход позволяет проводить оценку концентрации и размеров частиц путем анализа оптических плотностей исследуемого образца относительно стандартных систем. Кроме того, данный метод предоставляет возможность исследования условий коагуляции и устойчивости коллоидных растворов посредством турбидиметрических измерений.

## **Лабораторная работа № 4**

### **Оптические методы изучения дисперсных систем**

**Цель работы:** экспериментально определить размер частиц дисперсной системы методом турбидиметрии.

#### **Оборудование и реактивы:**

1. Спектрофотометр.
2. Кюветы кварцевые – 2 шт.
3. Порошок канифоли.
4. Этиловый спирт.
5. Дистиллированная вода.
6. Бумажные фильтры.
7. Весы лабораторные.

#### **Порядок выполнения работы**

1. Подготавливают дисперсную систему для исследования – золь канифоли. Для этого 0,1 г порошка канифоли растворяют в 1,25 мл этилового спирта, полученный раствор каплями при интенсивном перемешивании вливают в 250 мл дистиллированной воды. Приготовленный

золь профильтровывают через бумажный фильтр, а фильтрат доводят дистиллированной водой до объема 500 мл.

2. Разбавляя исходный золь дистиллированной водой, готовят растворы для исследований объемом по 50 мл разной концентрации (по заданию преподавателя).

3. Подготавливают спектрофотометр к проведению лабораторных испытаний согласно руководству по эксплуатации.

4. Измеряют ширину кюветы. В одну кювету до риски наливают исследуемый раствор высокодисперсной канифоли, а в другую кювету той же ширины в качестве раствора сравнения – дистиллированную воду.

5. Кюветы с исследуемой дисперсной системой и раствором сравнения помещают в спектрофотометр.

6. В спектрофотометре, изменяя длину световой волны  $\lambda$  в интервале от 380 до 680 нм, измеряют оптическую плотность  $A$  исследуемых растворов. Для каждого раствора каждой длины световой волны измерение оптической плотности повторяют три раза до получения сходимых результатов.

7. Вычисляют среднее арифметическое значение оптической плотности, десятичные логарифмы  $\lg \lambda$  и  $\lg A$ . Полученные результаты измерений и вычислений записывают в таблицу.

#### Экспериментальные данные

$\lambda$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_{cp}$	$\lg \lambda$	$\lg A_{cp}$
380					2,580	
400					2,602	
420					2,623	
440					2,643	
460					2,663	
480					2,681	
500					2,699	
520					2,716	
540					2,732	
560					2,748	
580					2,763	
600					2,778	
620					2,792	
640					2,806	
660					2,820	
680					2,833	

8. Странят графическую зависимость  $\lg A = f(\lg \lambda)$ , аппроксимируя точки прямой линией в соответствии со схемой, представленной на рис. Л4.1.

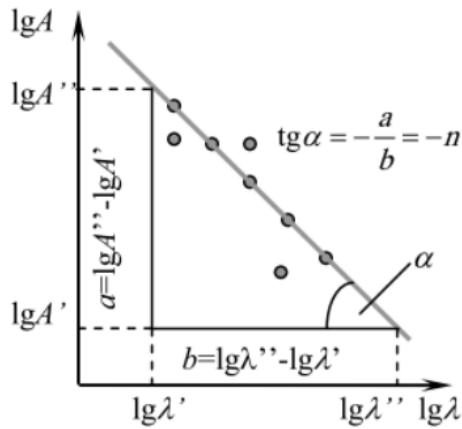


Рис. Л4.1. График зависимости  
 $\lg A = f(\lg \lambda)$

9. Определяют тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс  $n = \operatorname{tg} \alpha$  (рис. Л4.2).

10. Странят и аппроксимируют график зависимости. Рассчитывают тангенс угла наклона  $n$  прямой к оси абсцисс. Используя рис. Л4.2, находят средний радиус частицы  $Z$ . Вычисляют средний радиус частицы  $r$  по формуле  $r = Z\lambda_{\text{ср}} / 8\pi$ .

При оформлении отчета необходимо сделать вывод о среднем радиусе размеров частиц и возможности применения метода турбидиметрии для определения размера частиц дисперсной системы.

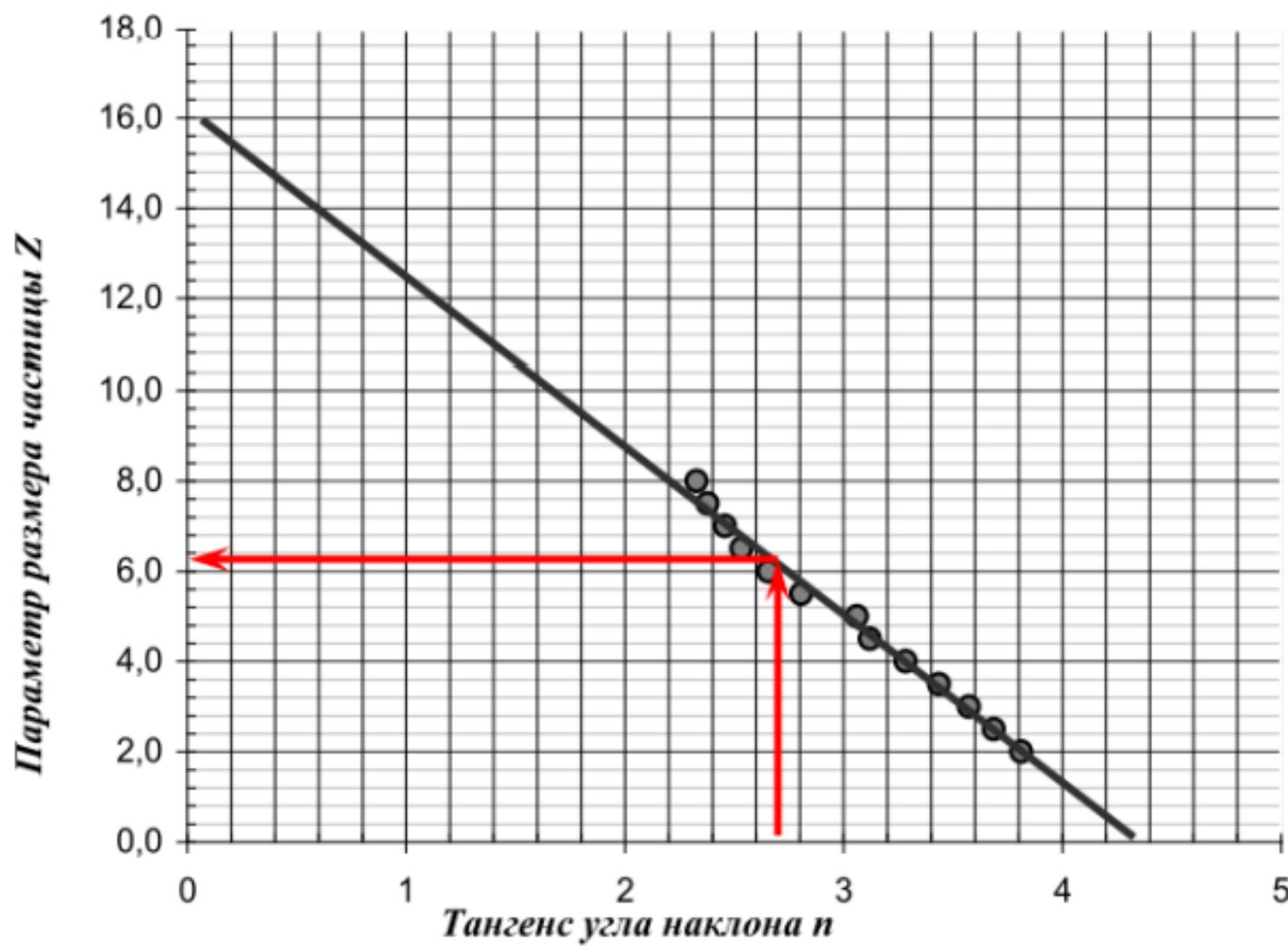


Рис. Л4.2. Зависимость параметра размера частиц от тангенса угла наклона  $n$

## **Контрольные вопросы**

1. В чём отличие светорассеяния в истинных и коллоидных растворах?
2. Назовите факторы, обусловливающие светорассеяние в грубо-дисперсных и коллоидных системах. Какие физические параметры частиц дисперской фазы определяют характер рассеяния света в этих двух типах систем?
3. Какова зависимость интенсивности рассеянного света от различных параметров. Укажите математические зависимости, связывающие эти параметры с интенсивностью рассеянного света.
4. Дайте подробное описание процесса светорассеяния, происходящего в истинных растворах, где частицы вещества полностью диссоциированы до молекул или ионов. Сравните этот механизм с процессом светорассеяния на частицах коллоидной системы, где размеры частиц значительно больше молекулярных размеров.
5. В чём суть метода турбидиметрического анализа? Каким образом измерение мутности раствора позволяет оценить концентрацию частиц? Приведите примеры применения этого метода в аналитической химии и биологии.
6. Устройство и принцип работы спектрофотометра. Поясните принципы работы данного устройства, уделив особое внимание методам измерения поглощения света различными веществами.

## Глава 5. ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

### 5.1. Растворы мицеллообразующих ПАВ

Дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, образованные посредством самопроизвольного диспергирования, относятся к категории лиофильных систем, отличающихся наличием состояния динамического равновесия, обратимости протекающих процессов и высоким уровнем термодинамической стабильности. В качестве примеров подобных систем выступают растворы мицеллообразующих поверхностно-активных веществ, а также микроэмulsionии и критические эмульсии.

Поверхностно-активные вещества занимают центральную позицию в процессе снижения поверхностного натяжения на границе между различными фазами, обладая уникальной способностью к самоорганизации, которая приводит к формированию в их растворах наноразмерных структур, известных как ассоциаты. Данные структуры включают значительное число мономеров и ионов ПАВ, количество которых может варьироваться от нескольких десятков до нескольких тысяч единиц. Такие ассоциации впервые были описаны в 1913 году Дж. Мак-Беном и получили название «мицеллы» (от латинского термина *mīca* – «крошка»).

Мицеллы представляют собой интересные коллоидные системы, обладающие уникальными свойствами благодаря своей амфипатической структуре. Они состоят из гидрофобных хвостов и гидрофильных головок, что позволяет им образовывать агрегаты в растворе, минимизируя взаимодействие гидрофобных частей с водой. Эта особенность делает мицеллы идеальными носителями для лекарственных веществ и активных компонентов, которые требуется растворять в водной среде.

Способностью к самоорганизации обладают не все ПАВ, а только те, которые имеют оптимальное соотношение гидрофобной и гидрофильной частей. Это соотношение определяется гидрофильно-липофильным балансом, который является ключевым фактором в самоорганизации поверхностно-активных веществ.

Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) – это соотношение между гидрофильной (полярной) частью и гидрофобной (неполярной) частью молекулы ПАВ. Гидрофильная часть молекулы ПАВ взаимодействует с водой, а гидрофобная часть – с неполярными веществами.

ПАВ, которые имеют оптимальный ГЛБ, могут образовывать мицеллы, представляющие собой наноразмерные структуры, состоящие из гидрофобной части в центре и гидрофильной части на периферии.

Термодинамически точного расчета, позволяющего определять гидрофильно-липофильный баланс  $\phi$ , исходя из строения и свойств молекулы ПАВ, в научной литературе не предложено. ГЛБ, показывающий, в какой степени вещество является гидрофильным либо липофильным, можно определить по эмпирической формуле

$$\phi = 7 + 0,36 \ln \frac{c_w}{c_0},$$

где  $c_w$  и  $c_0$  – растворимости ПАВ соответственно в воде и неполярном растворителе.

Численные значения  $\phi$  для всех известных ПАВ составляют шкалу от 1 до 40, за единицу полностью липофильного (гидрофобного) вещества принимается ГЛБ олеиновой кислоты  $C_{17}H_{35}COOH$ . У олеата натрия  $C_{18}H_{33}O_2Na$  ГЛБ  $\phi = 18$ , а у додецилсульфата натрия  $C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$   $\phi = 40$ .

Анализ значений ГЛБ позволяет предсказывать поведение ПАВ. Так, значение 7 считается границей между липофильными и гидрофильными веществами. Способность к образованию мицелл начинает проявляться при значении ГЛБ больше или равном 12, что характерно для молекул ПАВ с числом атомов углерода в углеводородном радикале от 8 до 18.

Образование ассоциатов (мицелл) в дисперсионной среде может быть обнаружено по резким изменениям ряда физико-химических параметров раствора при повышении концентрации ПАВ. Согласно правилу Шишковского, увеличение концентрации ПАВ приводит к постепенному снижению поверхностного натяжения, однако после достижения определенной пороговой концентрации дальнейшее снижение прекращается и величина поверхностного натяжения стабилизируется. При этом наблюдается резкое возрастание светорассеяния, а также заметен резкий излом на графиках зависимостей удельной и молярной электропроводностей. Эта переломная концентрация, при которой начинается процесс образования мицелл, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). ККМ представляет собой узкий интервал концентраций, внутри которого многие характеристики растворов ПАВ существенно изменяются (рис. 5.1).

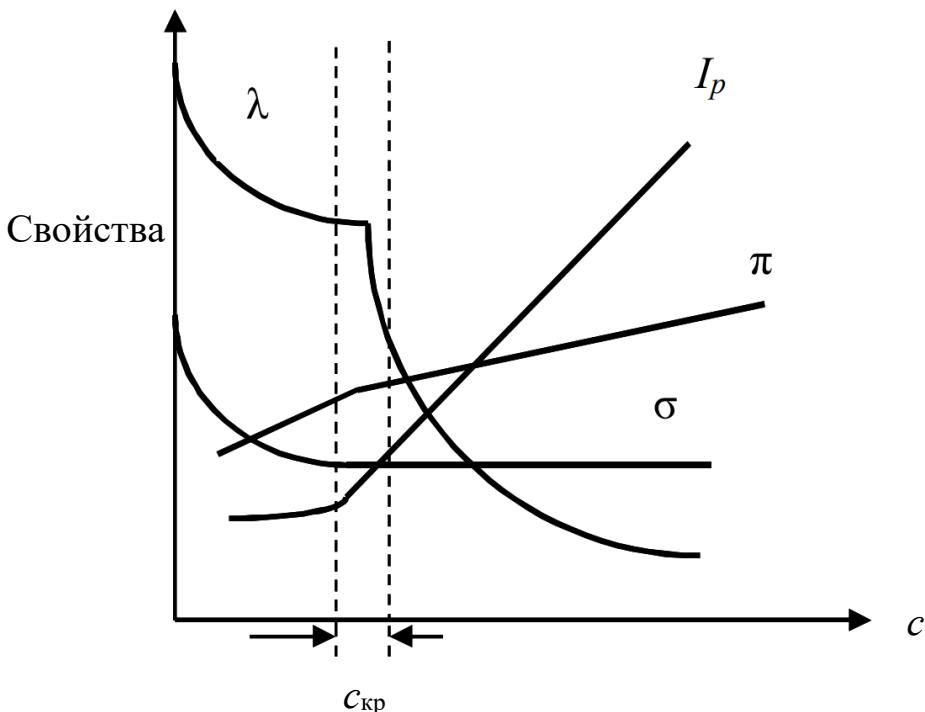


Рис. 5.1. Изменение свойств водного раствора ПАВ от концентрации:  $\lambda$  – молярная электропроводность;  $I_p$  – интенсивность рассеянного света;  $\pi$  – осмотическое давление;  $\sigma$  – поверхностное натяжение

ККМ представляет собой минимальную концентрацию ПАВ, при достижении которой происходит образование коллоидной фазы. Этот параметр служит важным показателем, характеризующим поведение ПАВ в водных растворах. Его значение определяется множеством факторов, среди которых первостепенное значение имеет природа самого ПАВ. Например, для большинства ПАВ значения ККМ варьируются в пределах от 0,0001 до 0,1 моль/л. Однако стоит отметить, что с увеличением длины углеводородного радикала в гомологических рядах ПАВ наблюдается резкое снижение значений ККМ.

Кроме того, наличие дополнительных структурных элементов, таких как боковые цепи, двойные связи или ароматические группы, также может оказывать значительное влияние на изменение величины ККМ. Эти факторы могут приводить к увеличению или уменьшению способности ПАВ образовывать мицеллы, что непосредственно отражается на значении критической концентрации.

Температура играет важную роль в процессе формирования мицелл. При увеличении температуры возрастает растворимость ПАВ,

что способствует ускорению процесса мицеллообразования. Температура, при которой начинается формирование мицелл, называется точкой Крафта. Таким образом, температура оказывает непосредственное воздействие на величину критической концентрации, изменяя условия, необходимые для начала образования мицеллярной структуры.

В растворах, содержащих мицеллирующие ПАВ, устанавливается динамическое равновесие между дисперсной фазой (мицеллами) и молекулярными растворами. Процессы, происходящие в этих системах, можно рассматривать как квазихимические реакции, где мицелла образуется из определенного числа молекул ПАВ. Этот процесс можно представить следующим уравнением:



где  $m$  – число агрегации (число молекул ПАВ в мицелле).

Согласно закону действующих масс, константу равновесия мицеллообразования  $K_{\text{миц}}$  можно выразить через следующую формулу:

$$K_{\text{миц}} = \frac{C_{\text{миц}}}{C_m^m} = \frac{C_{\text{миц}}}{\text{ККМ}^m},$$

где  $C_{\text{миц}}$  – количество экспериментально обнаруженных моль мицелл;  $C_m$  – количество неассоциированного ПАВ в растворе, равное ККМ, моль.

Изобарно-изотермический потенциал для одной моли поверхностно-активного вещества при мицеллообразовании определяется формулой

$$\Delta G = -\frac{R \cdot T}{m} \ln K_{\text{миц}} = -\frac{R \cdot T}{m} [\ln C_{\text{миц}} - \ln \text{ККМ}] \approx R \cdot T \cdot \ln \text{ККМ}.$$

С другой стороны, изменение энергии Гиббса связано с изменением энтропии и энталпии третьим законом термодинамики

$$\Delta G_{\text{миц}} = \Delta H_{\text{миц}} - T \cdot \Delta S_{\text{миц}},$$

отсюда энталпия при мицеллобразовании рассчитывается, как

$$\Delta H_{\text{миц}} = \frac{d\left(\frac{\Delta G_{\text{миц}}}{T}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -R \cdot T^2 \frac{d \ln \text{ККМ}}{dT}.$$

Таким образом, экспериментальное определение ККМ позволяет рассчитать изменение энергии Гиббса, а изучение температурной зависимости ККМ – определить тепловой эффект и изменение энтропии мицеллообразования.

Структура мицелл определяется правилом уравнивания полярностей. В прямых мицеллах неполярные углеводородные радикалы располагаются во внутренней части, образуя ядро мицеллы. Наружная часть мицеллы образована полярными группами и обращена в сторону полярной дисперсионной среды (водный раствор). В обратных мицеллах расположение ПАВ диаметрально противоположно по сравнению

с прямыми мицеллами. Ядро состоит из полярных групп, а в сторону неполярной дисперсионной среды обращены углеводородные цепи.

Выявлен полиморфизм мицелл, который заключается в существовании разных форм мицелл в зависимости от концентрации ПАВ.

Процесс образования мицелл в зависимости от концентрации  $C$  можно представить схематически следующим образом:  $C < \text{ККМ}$  – истинный раствор ПАВ (рис. 5.2, а);  $C = \text{ККМ}$  – сферические мицеллы (рис. 5.2, б);  $C > \text{ККМ}$  – цилиндрические (палочкообразные) мицеллы (рис. 5.2, в);  $C \gg \text{ККМ}$  – пластинчатые мицеллы (рис. 5.2, г).

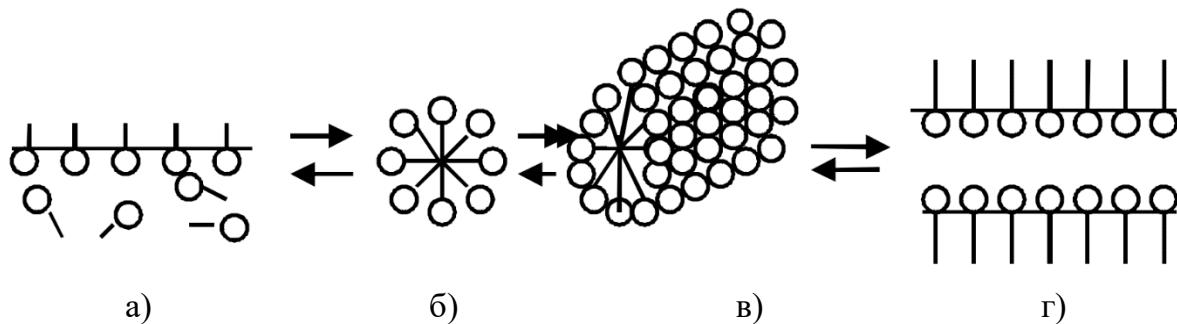


Рис. 5.2. Полиморфизм мицелл поверхностно-активных веществ

Мицеллообразующие ПАВ характеризуются свойством солюбилизации, которое представляет собой процесс аккумуляции мицеллами значительного объема веществ, не растворимых в жидкой дисперсной среде. Этот феномен также известен под названием коллоидного растворения. В зависимости от типа мицелл различают два вида солюбилизации: прямые мицеллы способны солюбилизировать неполярные вещества, тогда как обратные мицеллы эффективно поглощают полярные соединения. Вещество, поглощаемое мицеллой, называется солюбилизатором, а сама мицеллярная фаза выступает в роли солюбилизатора.

Количественная оценка процесса солюбилизации осуществляется посредством определения солюбилизационной емкости, представляющей собой отношение числа молей солюбилизата к одному молю ПАВ, формирующих конкретную мицельную структуру. Солюбилизационная емкость может достигать значительных величин. Например, растворимость углеводородов в водной среде крайне низка: так, для октана этот показатель составляет всего лишь 0,0015 %. Однако в 10%-ном растворе олеата натрия растворимость октана возрастает до 2 %, что превышает изначальный уровень более чем на три порядка.

В биологических системах мицеллы сильно влияют на процесс абсорбции питательных веществ и транспортировку липидов. Благодаря своим характеристикам они способствуют формированию эмульсий, улучшая взаимодействие между водой и маслом, что критично для усвоения жиров в организме. Исследования показывают, что применение мицелл может значительно повысить эффективность лекарственных форм, особенно для препаратов с низкой растворимостью.

ПАВ активно используются в промышленности, например в производстве моющих средств. Их способность снижать поверхностное натяжение и образовывать стабильные эмульсии делает их незаменимыми в бытовой и косметической химии. Безусловно, дальнейшие исследования в области мицеллообразования и их применения в биохимии откроют новые горизонты в понимании молекулярных механизмов и их взаимодействия в живых системах.

## **5.2. Экспериментальное определение критической концентрации мицеллообразования**

Мицеллообразование – ключевой процесс, определяющий многие важные характеристики растворов ПАВ, такие как поверхностное натяжение, электропроводность и вязкость.

Сферические мицеллы образуются в водных растворах ПАВ в широком диапазоне концентраций. Структура мицелл характеризуется тем, что отдельные молекулы ПАВ располагаются радиально внутри мицеллы, формируя компактное углеводородное ядро. Гидрофильные группы молекул ПАВ находятся на поверхности мицеллы и образуют гидрофильную оболочку. Это обеспечивает стабильность мицеллы в водной среде за счет гидратации полярных групп. Диаметр мицелл приблизительно равен удвоенной длине молекулы ПАВ. Число агрегации, т. е. количество молекул ПАВ в одной мицелле, может варьироваться от 30 до 2000 молекул.

В растворах ПАВ наблюдается динамическое равновесие между мономерами ПАВ и мицелями. При низких концентрациях преобладает молекулярный раствор ПАВ. Лишь небольшая доля вещества образует ассоциаты. Однако при достижении критической концентрации мицеллообразования происходит резкое увеличение числа мицелл в растворе. Концентрация свободного ПАВ остаётся практически неизменной, тогда как дополнительное введение вещества в систему способствует формированию новых мицелей.

Изотермы поверхностного натяжения ПАВ демонстрируют характерную зависимость, которая выражается в резком снижении поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) при небольших концентрациях ПАВ (рис. 5.3). Этот эффект сопровождается появлением перегиба на графике в области концентраций, соответствующих истинной растворимости ПАВ (обычно от 1 до 1000 мкмоль/л). Поверхностная активность растворов таких ПАВ обусловлена в первую очередь свободными молекулами ПАВ. Симметричные мицеллы, покрытые гидратированными полярными группами, оказывают меньшее влияние на снижение поверхностного натяжения.

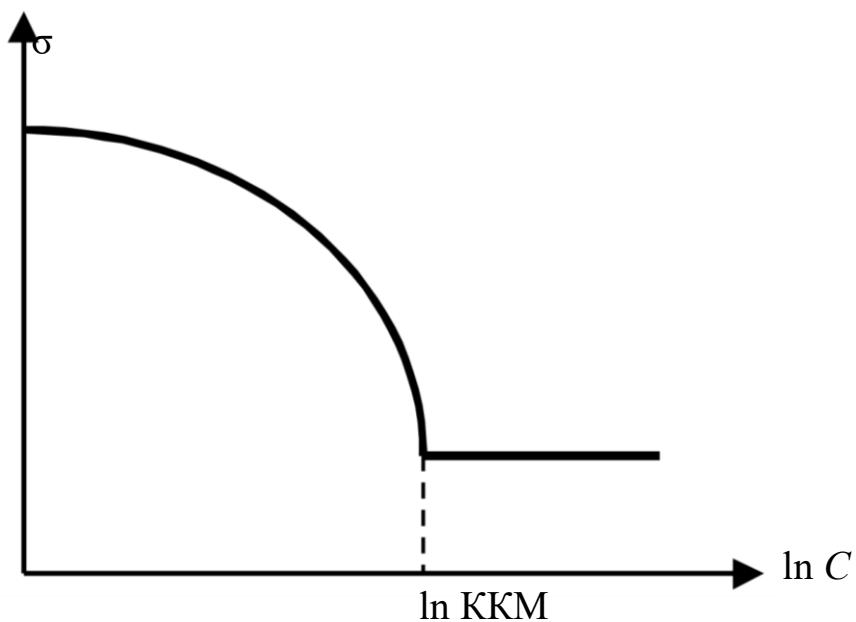


Рис. 5.3. Изотерма поверхностного натяжения от концентрации для мицеллообразующих ПАВ

Для определения ККМ используются различные методы, основанные на анализе изменения физико-химических характеристик растворов ПАВ. На изотермах, отображающих эти параметры, обычно наблюдаются перегибы, соответствующие изменению состояния системы от молекулярного к коллоидному. Точка перехода считается точкой ККМ, а соответствующая ей концентрация – критической концентрацией мицеллообразования.

### **5.2.1. Метод поверхностного натяжения**

Поверхностная активность ПАВ определяется преимущественно свойствами отдельных молекул, которые при достижении определенной концентрации формируют так называемые мицеллы. Эти образования характеризуются потерей своей изначальной асимметрии и равномерной гидратацией со всех сторон. Указанное явление обусловлено специфическими особенностями взаимодействия молекул ПАВ с водной средой.

В соответствии с уравнением Гиббса процесс адсорбции в пределах диапазона концентраций до точки излома сопровождается образованием мономолекулярного слоя на границе раздела фаз раствора. По мере приближения к ККМ величина адсорбционного значения достигает своего максимума и стабилизируется. Данный вывод находит подтверждение в ходе экспериментов, проводимых методом меченых атомов, который позволяет точно измерить степень адсорбции.

Необходимо подчеркнуть, что превышение уровня ККМ ведет к стабилизации концентрации молекулярно растворенного ПАВ, а также его химического потенциала. В результате этого поверхностное натяжение остается постоянным. Именно поэтому горизонтальный участок изотермы поверхностного натяжения (см. рис. 5.3) отображает область концентраций выше критического значения, где ПАВ существует в форме мицелл.

Применение натуральных или десятичных логарифмов концентрации на графиках способствует усилинию визуального проявления излома кривой, что значительно упрощает процедуру определения ККМ.

### **5.2.2. Кондуктометрический метод**

Метод кондуктометрии, основанный на измерении электропроводности растворов ПАВ, отличается высокой точностью и надежностью получаемых результатов. При исследовании ионогенных мицеллообразующих ПАВ на графиках зависимости удельной и молярной электрической проводимости от концентрации наблюдается характерный излом. Это связано с уникальными свойствами ПАВ в растворах различных концентраций.

При концентрациях ПАВ ниже ККМ изменение электропроводности происходит пропорционально увеличению концентрации, напоминающему поведение слабых и средних электролитов. Однако при

достижении ККМ формируются сферические мицеллы, которые значительно менее подвижны, чем отдельные ионы. Это приводит к замедлению роста удельной электропроводности и снижению молярной электропроводности.

Резкое снижение молярной электропроводности связано с образованием ионных мицелл при определенных концентрациях ПАВ (рис. 5.4 и 5.5) зачастую в пределах нескольких миллимилей на литр, что сопровождается образованием облака противоионов. Подвижность ионов ПАВ и общий заряд системы уменьшаются, что более заметно при превышении ККМ.

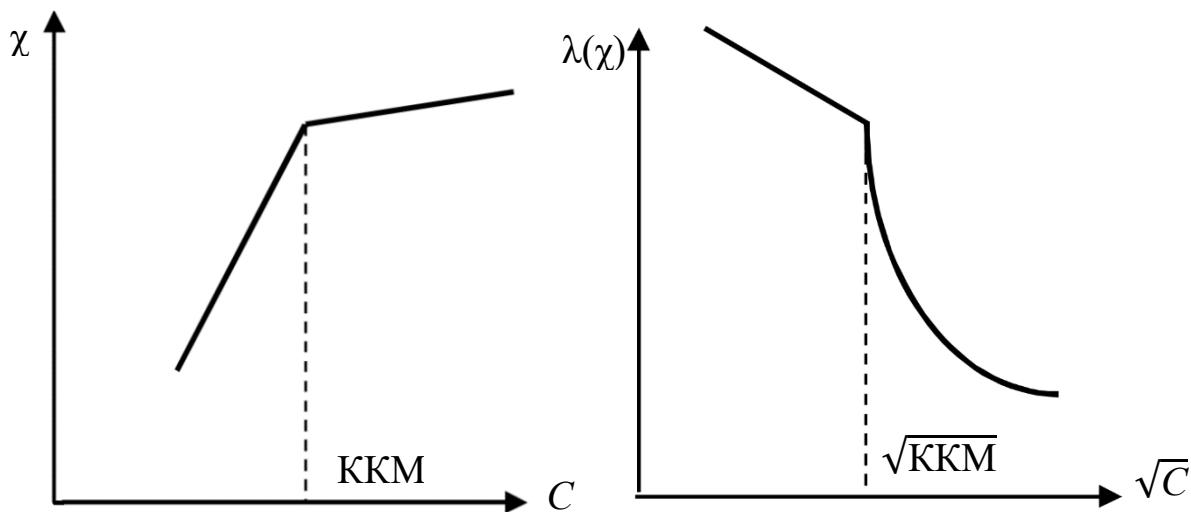


Рис. 5.4. Изменение удельной электропроводности от концентрации

Рис. 5.5. Изменение молярной электропроводности от концентрации ПАВ в растворе

Повышение электропроводности после минимума связано с освобождением противоионов при сближении мицелл. Анализ графиков измерений позволяет определить концентрацию, при которой начинается образование мицелл, а также точку пересечения двойных электрических слоев мицелл без разрушения их формы.

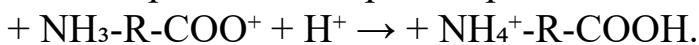
### 5.3. Изоэлектрические свойства лиофильных систем

Полиэлектролитами называются высокомолекулярные соединения, содержащие в своей структуре функциональные группы, способные к ионизации. Такие вещества встречаются повсеместно в живой природе и активно используются в различных отраслях техники. Среди

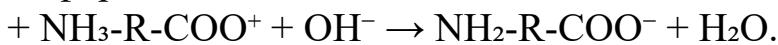
полиэлектролитов особое внимание привлекают белки, которые представляют собой важнейшие компоненты живых организмов и участвуют практически во всех биохимических процессах.

Молекула белка в водной среде часто представляется в виде диполярного иона с формулой  $+\text{NH}_3\text{RCOO}^-$ , где R показывает углеводородную цепь, содержащую пептидные группы CO-NH. Посредством этих групп осуществляется связь между отдельными аминокислотными остатками, формирующими полипептидную цепь белка. Стоит отметить, что ионогенные группы могут располагаться не только на концах молекулы, но и вдоль всей цепи благодаря наличию боковых аминокислотных остатков. Это обуславливает возможность различных состояний ионизации белка, зависящих от заряда макроиона, аминокислотного состава и значения pH среды.

В зависимости от условий среды белок может приобретать различный заряд. Так, в кислых средах макроион белка приобретает положительный заряд за счет протонирования аминогруппы



В щелочных же условиях происходит депротонирование карбоксильной группы, что приводит к образованию отрицательно заряженной формы белка



Когда число диссоциированных основных и кислотных групп одинаково, белок находится в состоянии, называемом изоэлектрической точкой. При этом макроион обладает нулевым суммарным зарядом, а его электрофоретическая подвижность равна нулю. Изоэлектрическая точка белка определяется константами диссоциации кислотной и основной групп и не зависит от концентрации белка в растворе.

Изоэлектрический диапазон белка играет ключевую роль в определении его физико-химических характеристик. Например, при достижении изоэлектрического состояния белок образует максимально компактную структуру, известную как «клубок». Это явление обусловлено отсутствием электростатического отталкивания между противоположно заряженными группами внутри молекулы. Такое состояние особенно важно для понимания процессов денатурации и ренатурации белков, а также для разработки методов очистки и выделения белков.

Исследование поведения полиэлектролитов, включая белки, находит практическое применение в различных областях науки и промышленности. Например, знание о поведении белков в разных pH средах

используется в биотехнологии для создания оптимальных условий культивирования клеток и ферментов. Кроме того, понимание механизмов взаимодействия полиэлектролитов с другими веществами помогает разрабатывать новые материалы с заданными свойствами, такие как гидрогели и мембранные для фильтрации жидкостей.

Максимальная компактность структуры макромолекулы белка достигается при условии равенства числа диссоциированных основных и кислотных групп, т. е. при нулевом суммарном заряде макроиона. Это состояние соответствует так называемой изоэлектрической точке, которая характеризуется значением  $\text{pH}$ , при котором общее количество положительных и отрицательных зарядов белковой молекулы уравновешивается, а её электрофоретическая подвижность становится равной нулю.

Определение изоэлектрической точки белков считается достаточно сложным процессом по нескольким причинам.

*Многочисленные группы кислотных остатков.* Белки представляют собой сложные молекулы, состоящие из аминокислот, многие из которых содержат кислотные остатки, способные диссоциировать. Эти остатки могут находиться в разных частях полипептидной цепи белка, и каждая из них имеет свою собственную константу диссоциации. Таким образом, чтобы точно рассчитать изоэлектрическую точку, нужно учесть все эти многочисленные константы диссоциации.

*Влияние среды.* Изоэлектрическая точка белка может изменяться в зависимости от условий окружающей среды, таких как  $\text{pH}$  раствора, ионной силы, температуры и других факторов. Это делает процесс её точного определения ещё более трудным, так как требуется учитывать влияние всех этих переменных.

*Экспериментальные сложности.* Определение констант диссоциации отдельных аминокислотных остатков в составе белка требует проведения сложных экспериментов, включая использование методов спектроскопии, электрофореза и других аналитических техник. Эти методы требуют высокой точности и контроля над условиями эксперимента, что увеличивает сложность процесса.

*Квантование заряда.* В отличие от простых молекул, где заряды распределены равномерно, в белках распределение заряда зависит от структуры белка и его окружения. Это означает, что разные участки одного и того же белка могут иметь разные локальные изоэлектрические точки, что дополнительно затрудняет общую оценку.

Для амфолитов в чистом водном растворе значение изоэлектрической точки определяется исключительно константами диссоциации

кислотной и основной групп и не зависит от концентрации самого амфолита. Константу диссоциации карбоксильной группы можно выразить следующим образом:

$$K_1 = \frac{[R^-][H^+]}{[R]},$$

где  $[H^+]$  – концентрация ионов водорода;  $[R]$  – концентрация амфолита в растворе;  $[R^-]$  – концентрация аниона амфолита. Поскольку  $\text{NH}_3$ -группа способна отщеплять протон, ее можно рассматривать как кислотную группу, и соответствующую константу диссоциации запишем следующим образом:

$$K_2 = \frac{[R][H^+]}{[R^+]}.$$

В изоэлектрической точке  $\zeta = 0$ , если будет выполняться равенство положительных и отрицательных зарядов белковой молекулы  $[R^+] = [R^-]$ , отсюда получаем

$$\frac{K_1[R]}{[H^+]_\zeta} = \frac{[R][H^+]_\zeta}{K_2}, \quad (5.1)$$

где  $[H^+]_\zeta$  – концентрация ионов водорода, удовлетворяющая условию  $\zeta = 0$  (изоэлектрическое состояние). Из (5.1) получаем

$$[H^+]_\zeta = \sqrt{K_1 \cdot K_2} \text{ или } \text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}, \quad (5.2)$$

где pH соответствует изоэлектрической точке амфолита.

Равенство (5.2), приведённое выше, действительно лишь в рамках первого приближения, поскольку при его выводе были проигнорированы коэффициенты активности, значения которых могут существенно варьироваться для различных ионов, принимающих участие в рассматриваемом химическом равновесии. Кроме того, для столь сложных систем, какими являются белковые соединения, точное установление изоэлектрической точки посредством использования данного уравнения значительно усложнено не только тем обстоятельством, что необходимо учитывать множество констант диссоциации, но также и тем фактом, что сама процедура определения этих констант представляет собой весьма непростую задачу экспериментального характера. В связи с этим для установления изоэлектрических точек белков нередко прибегают к анализу ряда характеристик, а именно: вязкости, степени набухания, осмотического давления и интенсивности рассеяния света, имеющих косвенную связь с электрическим зарядом частиц. Графики зависимостей данных параметров от уровня pH обычно демонстрируют наличие минимума именно в области изоэлектрической точки.

## Лабораторная работа № 5

### Кондуктометрическое исследование критической концентрации мицеллообразования растворов поверхностно-активных веществ

**Цель работы:** ознакомление с различными методами определения ККМ в растворах ПАВ.

#### Оборудование и реагенты:

1. Колбы для растворов.
2. Ячейка для измерений электропроводности.
3. 6%-ный раствор олеата натрия.

#### Порядок выполнения работы

Для работы используется 6%-ный раствор олеата натрия, из которого путем последовательного разбавления вдвое дистиллированной водой готовят серию растворов (всего 10 концентраций). Во избежание образования пены воду и исходный раствор следует приливать по стенке сосуда и полученный раствор не взбалтывать. Далее определяют ККМ.

#### Кондуктометрический метод

Измерение удельной электропроводности растворов олеата натрия проводят с использованием кондуктометра. До начала эксперимента необходимо подготовить рабочую среду – раствор олеата натрия. В ячейку для измерения электропроводности аккуратно наливают 40 мл 6%-ного раствора олеата натрия. После этого проводят первое измерение удельной электропроводности ( $\chi$ ), результаты которого фиксируют в соответствующей графе таблицы.

Процедура последовательного разбавления раствора водой повторяется девять раз, что позволяет получить серию данных о зависимости удельной электропроводности от концентрации исследуемого вещества. Каждый шаг разбавления сопровождается новым измерением удельной электропроводности, а полученные значения систематически записывают в таблицу для дальнейшего анализа и обработки результатов.

Концентрация С, М	$lg C$	$\chi$	$\lambda$	$lg \chi$

Еще одним этапом выполнения работы будет определение плотности растворов. Для этого получают пикнометр объемом 25 мл и методом взвешивания на аналитических весах определяют плотность исследуемых растворов. С этой целью взвешивают чистый сухой пикнометр (масса  $m_0$ ), потом пикнометр, заполненный до метки дистиллированной водой (масса  $m_B$ ), затем взвешивают пикнометр, заполненный исследуемым раствором (масса  $m_1$ ). Плотность дистиллированной воды при температуре опыта принимают по справочным данным. Уточненный объем пикнометра рассчитывают по уравнению

$$V_n = \frac{m_B - m_0}{\rho_B}.$$

Плотность исследуемого вещества вычисляют по уравнению

$$\rho_x = \frac{m_1 - m_0}{V_n}.$$

Таким образом, после завершения всех этапов измерений исследователь получает полный набор данных, которые будут использованы для построения графиков зависимости  $\chi$  от  $C$ ,  $\lambda$  от  $\sqrt{C}$  и  $\lg \chi$  от  $\lg C$ . Графики позволяют сделать выводы относительно характера изменения удельной электропроводности в зависимости от концентрации исследуемого раствора. По излому графиков необходимо определить ККМ.

## Лабораторная работа № 6

### Определение изоэлектрической точки желатина

**Цель работы:** изучение зависимости светорассеяния желатина от pH и определение изоэлектрической точки желатина.

#### Оборудование и реактивы:

1. Спектрофотометр.
2. Желатин 2,5 г.
3. 0,1 М раствор HCl.
4. 0,1 М раствор NaOH.

#### Порядок выполнения работы

Навеску желатина массой 2,5 г необходимо поместить в химический стакан объемом 100 мл и аккуратно залить 25 мл дистиллированной воды комнатной температуры. Для обеспечения равномерного распределения жидкости следует осторожно перемешать содержимое стеклянной палочкой. Полученную смесь оставить для набухания при температуре окружающей среды на 20 мин. В этот период важно избегать встряхивания и перемешивания смеси, поскольку такие действия

могут привести к образованию пузырьков воздуха, что негативно скажется на качестве конечного продукта.

После завершения процесса набухания колбу с содержимым необходимо перенести на предварительно подготовленную водяную баню, разогретую до температуры 50 – 60 °С. Важно следить за тем, чтобы температура водяной бани не превышала указанный диапазон, так как перегрев может разрушить структуру желатина. Используя термометр, периодически контролируйте температуру нагревательной среды.

Раствор следует непрерывно перемешивать стеклянной или тefлоновой палочкой до полного растворения желатиновых гранул. При этом необходимо убедиться, что все комочки полностью исчезли и жидкость стала однородной. После достижения полной гомогенности раствора добавьте необходимое количество дистиллированной воды, чтобы общий объем составил ровно 250 мл. Этот этап требует особой точности, поэтому рекомендуется использовать мерную посуду.

Далее горячий раствор профильтровывают через заранее подготовленный складчатый фильтр, расположенный в воронке. Фильтрация позволит удалить возможные механические примеси и обеспечить чистоту полученного раствора. Профильтрованный раствор равномерно распределяют по восьми пронумерованным колбам, заполнив каждую емкость точно на 25 мл. Это можно сделать с помощью пипетки или автоматического дозатора.

Затем, используя калиброванную микробюretку, внесите необходимые количества кислоты или щелочи в каждый из растворов для достижения требуемых значений pH в диапазоне от 2 до 9. При выполнении этой операции руководствуйтесь данными приведенной ниже таблицы, которая содержит информацию о необходимых концентрациях реагентов для получения заданных уровней кислотности. Каждый шаг добавления реагента должен сопровождаться тщательным перемешиванием раствора.

Номер	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	7,0	9,0
0,1 М HCl, мл	2,00	1,30	0,90	0,65	0,25	-	-	-
0,1М NaOH, мл	-	-	-	-	-	-	0,24	0,38
Вода, мл	-	0,70	1,10	1,35	1,75	2,00	1,76	1,62
Величина светопропускания, %								

После перемешивания растворов (без взбалтывания) охладить колбы проточной водой в течение 5 мин. Измерение мутности растворов желатина проводят на приборе ФЭК. Результаты занести в таблицу и представить в виде графика зависимости процента светопропускания от pH растворов. Определить изоэлектрическую точку желатина.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие характеристики позволяют классифицировать дисперсные системы как лиофильные или лиофобные?
2. Какова роль взаимодействия частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой в определении типа системы?
3. Приведите примеры поверхностно-активных веществ (ПАВ).
4. На какие группы делятся ПАВ и по каким признакам осуществляется их классификация?
5. В чём заключается особенность поведения ПАВ на границе раздела фаз?
6. Сравните свойства коллоидных ПАВ с веществами, обладающими высокой степенью растворимости.
7. Объясните понятие критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Как она определяется экспериментально?
8. Какой механизм лежит в основе образования мицелл в растворах ПАВ?
9. Опишите различные методы определения ККМ. Расскажите об основных принципах, лежащих в основе этих методов.
10. Какова зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ выше и ниже ККМ. Почему эта зависимость меняется после достижения ККМ? Поясните физический смысл этого явления.
11. Как изменяется удельная электропроводность растворов ПАВ в зависимости от их концентрации? Рассмотрите аналогичные процессы для молярной электропроводности. Каковы основные факторы, влияющие на эти показатели?
12. Определите связь между длиной углеводородной цепи ПАВ и значением ККМ. Как увеличение длины углеводородных цепей сказывается на образовании мицелл? Существуют ли оптимальные значения длины углеводорода для минимизации ККМ и почему?
13. Дайте определение прямой и обратной мицеллы. Раскройте механизмы формирования прямых и обратных мицеллярных структур. Какие условия необходимы для образования каждой из них?

14. Что понимается под процессом солюбилизации? Какое практическое применение имеет солюбилизационное свойство ПАВ? Приведите примеры использования солюбилизационных свойств в промышленности.

15. Охарактеризуйте микроэмulsionю как специфическую форму дисперсной системы. Какие методы синтеза микроэмulsionий вам известны? Какие факторы влияют на стабильность микроэмulsionационных систем?

16. Расскажите о применении мицеллярного катализирования в химической технологии.

17. Когда возникает явление критических эмульсий? Какие условия способствуют формированию критических эмульсионных состояний?

18. Изложите основные теории, объясняющие строение двойного электрического слоя.

19. Какие электрические характеристики используются для описания дисперсных систем? На какие параметры следует обращать внимание при оценке электростатических взаимодействий в дисперсиях? Как эти параметры измеряются и интерпретируются?

20. Дайте определение полиэлектролитов и приведите примеры таких соединений. Охарактеризуйте особенности строения полиэлектролитных молекул.

21. Что представляет собой изоэлектрическая точка полиэлектролита и как она определяется экспериментальным путём?

## **Глава 6. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА**

Для исследования структурно-механических свойств систем используются методы реологии, которые позволяют изучать поведение материалов под воздействием различных механических напряжений и деформаций. Реология – это наука, которая изучает деформации и текучесть сплошных материальных систем, вызванные воздействием внешних силовых факторов. Реология является важной областью исследования в физике, геологии и материаловедении, поскольку она позволяет понять и описать поведение различных материалов и систем в различных условиях. Реология изучает зависимости между действующими на тело механическими напряжениями и деформациями и их изменениями во времени.

Деформацией принято считать изменение расстояния между двумя произвольно выбранными точками твердого тела в результате внешнего силового воздействия. Деформирование сплошных материальных систем бывает двух видов: обратимое (упругие деформации) и необратимое (пластические деформации). При упругом деформировании материала после удаления внешнего силового воздействия твердое тело полностью возвращается в первоначальное состояние (до приложения нагрузки). А при пластическом деформировании после удаления внешнего силового воздействия материал не возвращается в первоначальное состояние, т. е. имеются остаточные деформации.

По способу приложения нагрузки деформирование бывает следующих видов: продольно-осевое (растяжение или сжатие), поперечное (сдвиг), изгиб и кручение.

Основными реологическими свойствами систем следует назвать упругость, пластичность, вязкость и прочность. Эти свойства определяют поведение системы под воздействием различных механических напряжений и деформаций.

Упругость – это свойство системы деформироваться обратимо, т. е. после снятия нагрузки система возвращается к своей первоначальной форме и размерам.

Пластичность – способность системы без разрушения получать большие остаточные деформации, т. е. необратимо изменять свою форму под действием нагрузки.

Вязкость – это сопротивление трению между слоями молекул жидкости при движении частиц друг относительно друга. Вязкость определяет тангенс угла наклона прямых к оси абсцисс.

Прочность – это свойство системы сопротивляться разрушению под действием внутренних напряжений, возникающих под воздействием внешних сил. Прочность определяется пределом прочности, выступающим максимальной нагрузкой, которую система может выдержать без разрушения.

Эти реологические свойства важны для понимания поведения различных материалов и систем в различных условиях. Например, упругость важна для понимания поведения пружин и других упругих систем, пластичность важна для понимания поведения металлов и других пластичных материалов, вязкость – для понимания поведения жидкостей и газов, а прочность – для понимания поведения различных материалов и систем под воздействием механических нагрузок.

Эти свойства исследуются в том числе при упругом деформировании под действием сдвигающего усилия, схема воздействия которого представлена на рис. 6.1.

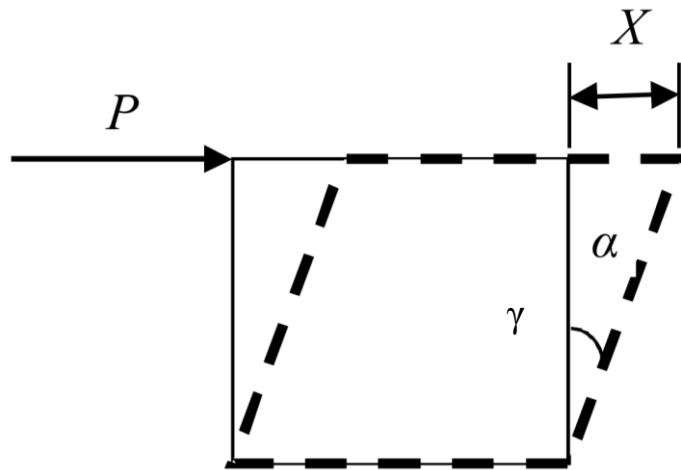


Рис. 6.1. Расчетная схема воздействия сдвигающей силы

При воздействии сдвигающей силы  $P$  на тело высотой  $Y$  вдоль действия силы происходит смещение верхнего слоя на расстояние  $X$ , относительный сдвиг  $\gamma$  в таком случае определяется соотношениями  $\gamma = X/Y = \operatorname{tg}\alpha$  или  $\gamma = dX/dY$ .

В реологии механические свойства материалов представляют в виде идеальных моделей тел или материалов, описывающих взаимосвязи между напряжениями и деформациями: идеально упругое тело Гука, идеально пластичное тело Сен-Венана – Кулона и идеально вязкое тело Ньютона (ニュートンовская жидкость).

Под идеальной упругостью понимается способность деформированного тела после устранения внешнего воздействия на него полностью восстанавливать свою первоначальную форму. Работа, совершенная внешними силами над телом при его деформации, сохраняется внутри тела в обратимой форме – в виде упругой энергии, равной по величине работе, совершаемой внешними силами. В результате получается изолированная система, в которой, несмотря на наличие силового воздействия, количество энергии не изменяется, т. е. идеально упругое тело подчиняется первому закону термодинамики.

Одной из наиболее простых моделей идеально упругого тела является пружина (рис. 6.2). Первоначально она имеет длину  $l_0$ , после приложения к ней растягивающих сил  $P$  ее длина увеличится на некоторое значение  $\Delta l$ , после чего наступит равновесие. В состоянии равновесия внешние силы  $P$  уравновешены внутренними упругими силами, возникшими в пружине в результате деформации. Удлинение пружины  $\Delta l$  будет пропорционально растягивающей силе

$$\Delta l = \frac{1}{k} P, \quad (6.1)$$

где  $k$  – коэффициент жесткости пружины.

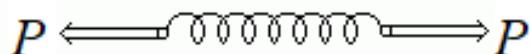


Рис. 6.2. Пружина

Выражение (6.1) представляет собой классический закон Гука применительно к пружине. Деформации идеально упругого тела пропорциональны приложенному к ним усилию (рис. 6.3).

Упругость, как правило, исследуют на телах в твердом состоянии, а вязкость – важное свойство жидкостей. При исследовании структурно-механических и реологических свойств жидкостей принято оговаривать ее модель: идеальная или реальная.

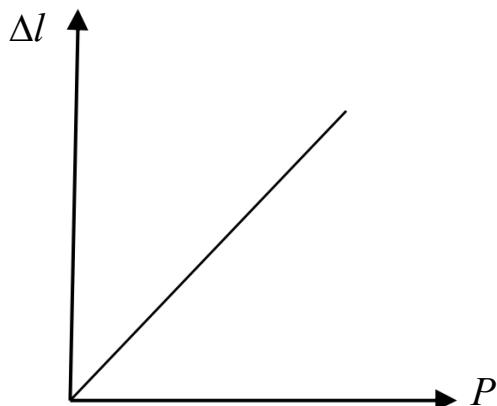


Рис. 6.3. Зависимость между силой и деформацией в упругом теле

К идеальным жидкостям следует относить тела, которые характеризуется текучестью, изотропностью всех физических свойств, абсолютной несжимаемостью, отсутствием сил внутреннего трения и процессов теплопереноса.

К реальным жидкостям следует относить тела, которые характеризуются текучестью, изотропностью всех физических свойств и обладают сжимаемостью, внутренним сопротивлением усилиям и достаточной подвижностью, т. е. наличием сил трения и касательных напряжений.

Все реальные жидкости обладают определенной вязкостью, которая проявляется в виде внутреннего трения при смещении относительно друг друга смежных частиц жидкости.

Реальные жидкости могут быть ньютоновские и неニュтоновские. В ньютоновских жидкостях при движении одного слоя жидкости относительно другого величина касательных напряжений (внутреннего трения) пропорциональна скорости сдвигающих деформаций. При относительном покое эти напряжения равны нулю. Неньютоновские жидкости не обладают большой подвижностью и отличаются от ньютоновских наличием касательных напряжений (внутреннего трения) в состоянии покоя, величина которых зависит от вида жидкости.

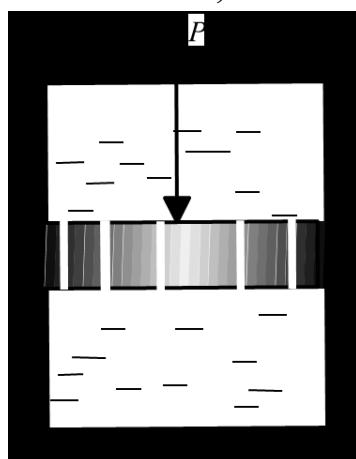


Рис. 6.4. Поршень с отверстиями, который сжимает жидкость

Ньютоновская реальная жидкость – модель идеально вязкого тела – наглядно иллюстрирует поршень с отверстиями, который сжимает жидкость (рис. 6.4).

Если жидкость идеально вязкая, то сила внутреннего трения  $F$  будет определяться градиентом скорости и движения между слоями  $du/dx$  и площадью поршня  $s$

$$F = \eta \cdot s \frac{du}{dx}, \quad (6.2)$$

где  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости, Па·с. Вязкость, вычисленная по уравнению Ньютона, не зависит от способа измерения и является инвариантной характеристикой данной вязкой

жидкости. Сила внутреннего трения равна, но противоположна по направлению сжимающей силе  $P$ . Выражение (6.2) справедливо при ламинарном течении жидкости.

Для идеально вязких тел градиент скорости движения жидкости  $du/dx$  определяется скоростью сдвигающих деформаций  $d\gamma/dt$

$$\frac{du}{dx} = \frac{d\gamma}{dt}.$$

Деформация при постоянном нагружении пропорциональна продолжительности действия силы (рис. 6.5). В идеально вязкой модели Ньютона энергия, затраченная на деформацию, рассеивается в виде тепла (диссипативная система).

Под идеальной пластичностью при условии воздействия внешних сил понимается способность тела необратимо деформироваться без нарушения сплошности. Пластическое течение материала начинается при достижении внутренних нормальных напряжений значения предела текучести; в случае поперечного приложения нагрузки, т. е. при сдвиговых деформациях, – при касательном напряжении, превышающем предельное сопротивление срезу.

Модель идеально пластического тела Сен-Венана – Кулона может быть представлена в виде двух соприкасающихся твердых тел (рис. 6.6), при движении которых относительно друг друга трение постоянно и не зависит от приложенной силы, перпендикулярно направленной к поверхности.

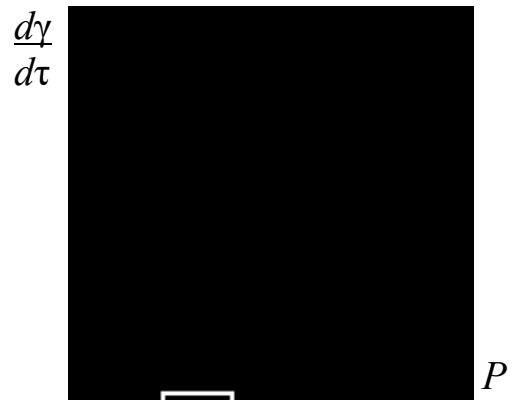


Рис. 6.5. Зависимость между силой и скоростью деформации в идеально вязком теле

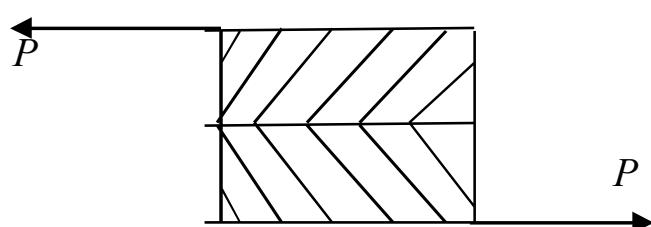


Рис. 6.6. Модель движения двух соприкасающихся твердых тел

Модель Сен-Венана – Кулона основана на свойствах трения плоскими поверхностями двух тел. Перемещение относительно друг друга  $\gamma$  (деформация) двух тел с плоской поверхностью при воздействии сдвигающей силы  $P$  отсутствует, если значение приложенной силы меньше определенного значения – предела текучести  $P_T$ , т. е. при  $P < P_T \gamma = 0$ . Если приложенная сдвигающая сила постепенно увеличивается до  $P_T$  либо ее перманентное значение будет не менее чем  $P_T$ , то в рассматриваемой модели возникает пластическая деформация ( $\gamma > 0$  при  $P \geq P_T$ ), для которой характерно следующее: она необратима, не имеет внутренних ограничений, скорость ее развития случайна (рис. 6.7). Идеально пластическое тело Сен-Венана – Кулона – диссипативная система, поскольку энергия, затраченная на деформацию, рассеивается в виде тепла.

Реальные дисперсные системы редко обладают свойствами идеальных моделей тел, но часто их реологические свойства можно описать сочетанием моделей идеальных тел.

Апроксимация структурно-механических и реологических свойств коллоидных систем может быть осуществлена вязкопластической моделью Бингама, комбинирующей ранее рассмотренные модели. Так, при небольших нагрузках  $P < P_T$  и напряжениях развиваются только упругие деформации  $d\gamma/d\tau = 0$ , а после достижения усилий предела текучести  $P_T$  деформирование тела происходит по пластическому типу (рис. 6.8).

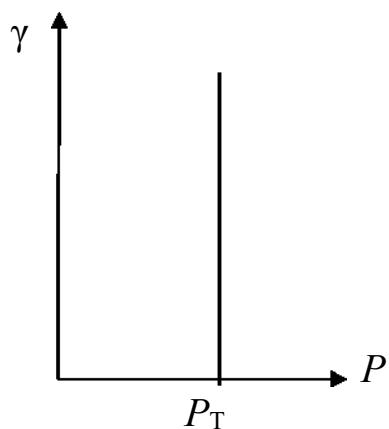


Рис. 6.7. Зависимость между силой и деформацией в идеально пластическом теле

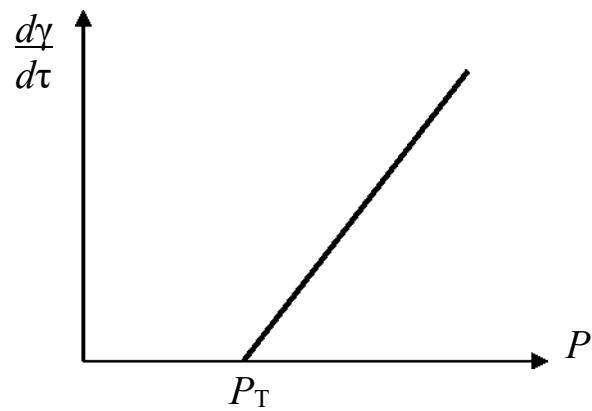


Рис. 6.8. Скорость развития деформации по модели Бингама

Неньютоновские жидкости имеют особенность, заключающуюся в присутствии единиц течения, размеры которых намного превышают размеры молекул жидкости. Это означает, что в этих жидкостях присутствуют структуры, которые не могут быть объяснены только молекулярными взаимодействиями.

Вязкую жидкость можно рассматривать как сплошную дисперсионную среду, а любые частицы – как дисперсную фазу. Однако, когда частицы взаимодействуют между собой, они образуют агрегаты или группировки, что приводит к структурированию системы.

Если размеры агрегатов изменяются со временем при постоянной скорости, то система считается тиксотропной. Это означает, что система имеет способность изменять свою структуру в зависимости от условий течения. При изучении тиксотропных жидкостей необходимо учитывать влияние времени на их вязкость. В отличие от обычных жидкостей, которые сохраняют постоянное значение вязкости, тиксотропные системы демонстрируют уменьшение вязкости под действием приложенных сил, что связано с разрушением микроструктуры. При прекращении действия силы вязкость может увеличиваться, возвращаясь к исходному состоянию, что делает эти жидкости уникальными и востребованными в разных отраслях промышленности.

Уравнения течения структурированных систем, как правило, имеют смысл только для конечного равновесного состояния течения. Это означает, что эти уравнения описывают поведение системы только в состоянии равновесия, когда все структуры в системе достигли стабильного состояния.

В неструктурной суспензии, среда которой обладает вязкостью  $\eta_0$ , а твердые коллоидные частицы приобретают вращательное движение вследствие сил трения, происходит рассеяние энергии и вязкость системы возрастает. Это означает, что вязкость системы увеличивается из-за взаимодействия частиц и среды, что приводит к рассеянию энергии и изменению структуры системы.

Вязкость  $\eta$  неструктурной суспензии описывается уравнением Эйнштейна

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha \cdot \phi), \quad (6.3)$$

где  $\alpha$  – коэффициент, определяющий влияние формы частиц на вязкость системы;  $\phi$  – объемная концентрация твердой фазы дисперсной системы.

Если дисперсная система состоит из частиц в форме идеального шара, то  $\alpha = 2,5$ ; для других форм частиц сопротивление их движению будет большим, возрастает вязкость системы, следовательно, необходимо принимать большие значения этого коэффициента  $\alpha$ .

Уравнение (6.3) получено Эйнштейном при следующих допущениях: жидкость движется ламинарно, взаимодействие между частицами системы отсутствует, сжимающие напряжения не развиваются.

Во многих дисперсных системах течение жидкости протекает не в соответствии с моделями Ньютона и Эйнштейна, например системы с анизодиаметрическими частицами и структурированные дисперсные системы. Кривые течения структурированных дисперсных систем приведены на рис. 6.9.

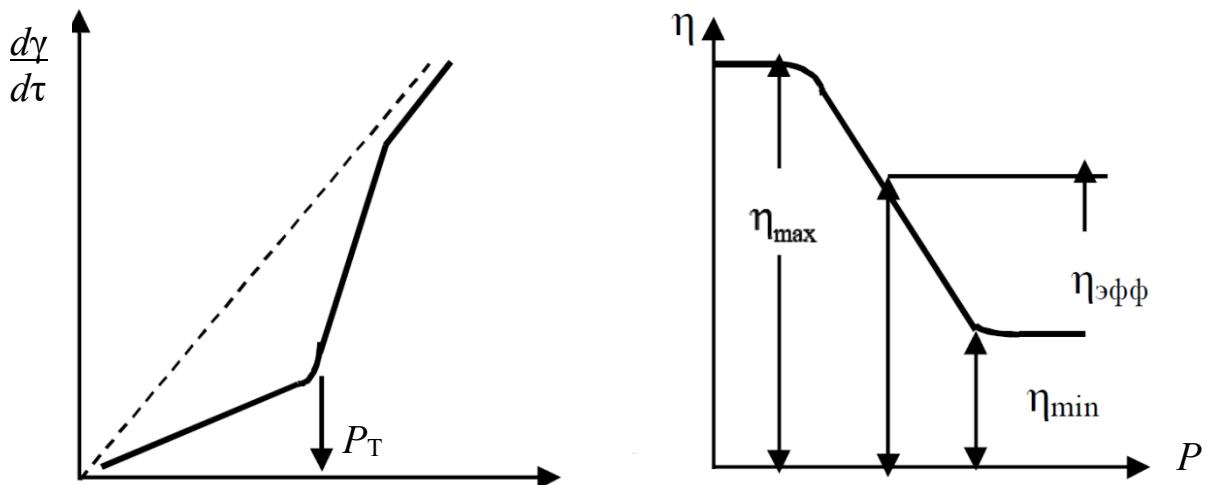


Рис. 6.9. Структурно-механические зависимости течения структурированных жидкостей

Структурно-механические и реологические параметры структурированных дисперсных систем описываются разными видами вязкости. Для неразрушенной дисперсной системы характерна максимальная вязкость  $\eta_{\max}$ , а если нагрузка в системе выше предела прочности и развиваются пластические деформации, то вязкость достигнет своего наименьшего значения  $\eta_{\min}$ . Разница между экстремумами в определенной степени характеризует прочность материала. Структурная вязкость  $\eta_{\text{эфф}}$  показывает влияние сопротивления дисперсных частиц течению коллоидной системы. Значение эффективной вязкости переменно и зависит от касательных напряжений.

Деформация сплошных твёрдых тел представляет собой сложный процесс, который определяется совокупностью различных факторов. Одним из ключевых аспектов данного процесса является взаимодействие внешних напряжений и поверхностно-активных веществ. Адсорбция этих веществ способствует снижению поверхностной энергии материала, что значительно упрощает процессы деформирования и разрушения твёрдого тела. Указанное явление было названо эффектом Ребиндера в честь советского учёного П. А. Ребиндера, который впервые подробно описал этот феномен.

Эффект Ребиндера характеризуется рядом особенностей. Во-первых, он проявляется даже при малых концентрациях активных веществ. Во-вторых, эффективность воздействия таких веществ зависит от их химической природы и свойств конкретного материала. Например, жидкие металлы способны снижать прочность твёрдых металлов, а органические соединения оказывают аналогичное воздействие на органические монокристаллы. Кроме того, важным фактором следует считать способность добавок к смачиванию материала, благодаря чему они проникают в дефекты структуры и способствуют её разрушению за счёт капиллярных сил.

Примеры проявления эффекта Ребиндера многочисленны и разнообразны. Установлено, что присутствие собственных насыщенных водных растворов снижает прочность поликристаллических солей щёлочных металлов.

Особенностью эффекта Ребиндера можно назвать его обратимость. При устраниении внешней среды, вызывающей снижение прочности, эффект исчезает. Этот факт отличает данный процесс от коррозии, которая возникает вследствие длительного воздействия агрессивных сред.

Практическое применение эффекта Ребиндера: использование адсорбционно-активных сред для облегчения процессов диспергирования и размола твёрдых материалов. Достижение высокой степени измельчения невозможно исключительно механическими методами. Адсорбционное понижение прочности не только ускоряет разрушение твёрдых частиц, но и предотвращает их агрегирование, а также разрушает контакты, возникающие между отдельными частицами.

## Лабораторная работа № 7

### Изучение реологических свойств растворов поверхностно-активных веществ

#### Цель работы:

1. Определить вязкость и скорость течения нормальной (ニュтоновской жидкости) методом капиллярного вискозиметра.

2. Измерить вязкость и скорость течения структурированной дисперсной системы (раствора ПАВ).

3. Построить реологические кривые.

4. Измерить вязкость в заданном температурном интервале и построить кривую зависимость вязкости от температуры.

#### Оборудование и реактивы:

1. Капиллярный вискозиметр (рис. Л7.1).

2. Растворы олеата натрия.

3. Пикнометр.

4. Лабораторные весы.

#### Методика выполнения работы

1. В мерных колбах объемом 100 мл следует подготовить серию растворов ПАВ, например олеат натрия  $C_{17}H_{35}COONa$ , строго следуя рекомендациям преподавателя.

2. Затем получить секундомер и тщательно промыть капиллярный вискозиметр дистиллированной водой. Провести измерение времени истечения фиксированного объема дистиллированной воды (или любой другой ньютоновской жидкости) через капилляр, находящийся в правом колене прибора между отметками  $M_1$  и  $M_2$ , как показано на рис. Л7.1. Это значение будет использовано для сравнения с растворами ПАВ.

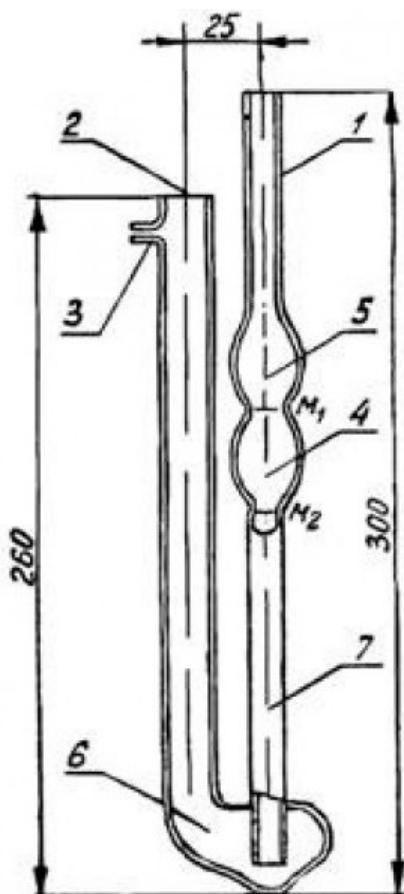


Рис. Л7.1. Капиллярный вискозиметр: 1 – левое колено; 2 – правое колено; 3 – отводная трубка для создания избыточного давления; 4 и 5 – нижний и верхний шары для фиксации постоянного объема истечения между метками  $M_1$  и  $M_2$ ; 6 – емкость для заполнения вискозиметра исследуемой жидкостью; 7 – капилляр

3. Приступаем к измерению времени истечения через капилляр фиксированных объемов растворов ПАВ. Измерения должны проводиться последовательно, начиная с наименьшей концентрации, постепенно увеличивая ее. Перед каждым новым измерением обязательно промыть капилляр тем же раствором, который планируется исследовать. Для этого требуется повторить процедуру истечения раствора через капилляр 3 – 4 раза без фиксации времени, чтобы полностью удалить остатки предыдущего раствора. Полученные результаты необходимо записать в табл. Л7.1, указав концентрацию раствора и соответствующее ей время истечения.

Таблица Л7.1

Экспериментальные данные

Концентрация растворов ПАВ	Эталонная жидкость	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
Время истечения	Опыт 1 Опыт 2 Опыт 3					
Среднее значение						

4. Получить пикнометр объемом 25 мл и методом взвешивания на аналитических весах определить плотность исследуемых растворов. Для этого взвешивают чистый сухой пикнометр (масса  $m_0$ ), потом пикнометр, заполненный до метки дистиллированной водой (масса  $m_B$ ), затем взвешивают пикнометр, заполненный исследуемым раствором (масса  $m_1$ ). Плотность дистиллированной воды при температуре опыта принимают по справочным данным. Уточненный объем пикнометра рассчитывают по уравнению

$$V_n = \frac{m_B - m_0}{\rho_B}.$$

Плотность исследуемого вещества вычисляют по уравнению

$$\rho_x = \frac{m_1 - m_0}{V_n}.$$

5. По результатам эксперимента необходимо построить графики зависимости времени истечения и плотности от концентрации (рис. Л7.2).

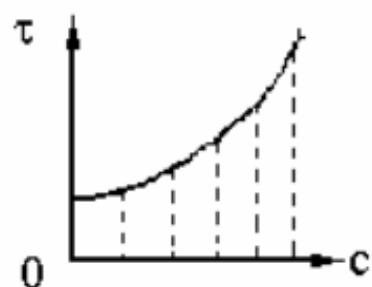


Рис. Л7.2. Зависимость времени истечения от концентрации

6. Рассчитывают вязкость исследуемых растворов по формуле

$$\eta_x = \eta_{\text{эт}} \frac{\rho_x \tau_x}{\rho_{\text{эт}} \tau_{\text{эт}}}.$$

Вязкость дистиллированной воды при температуре опыта принимают по справочным данным.

Результаты расчетов заносят в табл. Л7.2.

Таблица Л7.2

Результаты расчетов

Концентрация растворов ПАВ	Эталонная жидкость	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
Вязкость растворов						

7. Определяют критическую концентрацию мицеллообразования в растворах ПАВ.

По полученным данным строят графики зависимости вязкости от концентрации растворов ПАВ (рис. Л7.3).

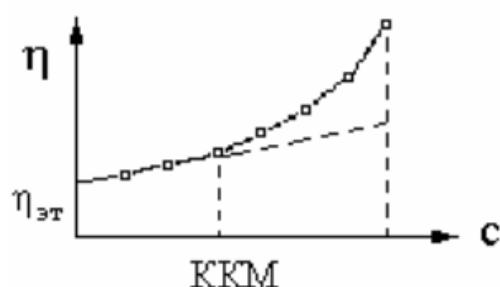


Рис. Л7.3. График зависимости вязкости от концентрации растворов ПАВ

Графическая зависимость представляет собой первоначальный линейный участок, плавно переходящий в кривую, начиная с концентрации ККМ; эта точка – критическая концентрация мицеллообразования. Начиная с этой концентрации происходит структурирование в растворах ПАВ. Сначала образуются сферические мицеллы, затем при повышении концентрации они увеличиваются в размерах, занимая все больший объем (см. рис. 5.2).

По уравнению Эйнштейна (6.3) рассчитывают 4 – 5 значений объемной концентрации твердой фазы дисперсной системы  $\phi$ , характеризующей процесс структурирования. Странят графики зависимости объемной концентрации твердой фазы дисперсной системы  $\phi$  от концентрации раствора ПАВ  $C$ .

В отчете сделайте вывод о причинах увеличения вязкости при структурировании растворов ПАВ.

## **Контрольные вопросы**

1. Приведите примеры наиболее простых идеальных реологических моделей. Каким образом деформации в этих моделях связаны с прикладываемыми нагрузками?
2. В чем отличие упругости, пластичности и вязкости?
3. Определите понятие ньютоновской жидкости. Запишите уравнение Ньютона для описания течения жидкостей. В чем физический смысл каждого параметра в этом уравнении?
4. Изобразите кривую течения и вязкости для ньютоновских систем.
5. Запишите формулу, отражающую зависимость вязкости агрегативно устойчивых дисперсных систем от концентрации дисперсной фазы. Когда эта формула имеет практическое значение?
6. Как влияют поверхностно-активные вещества на структурно-механические и реологические свойства веществ?

## Глава 7. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Коллоидные частицы, являющиеся структурными элементами дисперсных систем, обладают разной степенью устойчивости, зависящей от характера их взаимодействия с окружающей средой. В зависимости от природы данных взаимодействий выделяют два ключевых типа дисперсных систем: лиофильные и лиофобные.

Для лиофильных систем характерна высокая степень сродства между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Частицы в такой системе хорошо растворяются или распределяются в среде, образуя стабильные коллоиды. Система стремится минимизировать контакт между фазами за счет снижения поверхностного натяжения. Процесс образования лиофильной системы сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса, что делает такие системы термодинамически устойчивыми и способными к самопроизвольному формированию.

Напротив, лиофобные дисперсные системы являются термодинамическими неравновесными структурами ввиду наличия существенного избытка поверхностной энергии, обусловленного развитой поверхностью раздела фаз и значительным поверхностным натяжением частиц. Энергетический дисбаланс выражается через избыточную поверхностную энергию ( $G^S = \sigma \cdot s$ ). Избыток этой энергии служит причиной принципиальной неустойчивости лиофобных дисперсных систем и способствует протеканию разнообразных процессов, приводящих к разрушению дисперсий. К таким процессам относятся коагуляция, седиментация и флоккуляция.

Темпы распада лиофобной системы зависят от ряда факторов, включающих природу, агрегатное состояние, структуру дисперсной фазы, состав дисперсионной среды, а также степень дисперсности и концентрацию дисперсной фазы.

Таким образом, лиофильность и лиофобия выступают ключевыми характеристиками дисперсных систем, определяющими их устойчивость и поведение в условиях изменения внешних параметров.

Под устойчивостью лиофобных систем подразумевается их способность противостоять изменениям в размере частиц и их распределении. Лиофобные золи могут сохранять свое состояние довольно долго, находясь в метастабильном режиме благодаря потенциальным барьерам.

Вопросом устойчивости дисперсных систем занимался Н. П. Песков, выделяя седиментационную и агрегативную устойчивости. Седиментационная устойчивость относится к способности системы поддерживать однородное распределение частиц при действии силы тяжести. Агрегативная устойчивость, в свою очередь, определяет возможность сохранения дисперсности и сопротивляемость процессам, снижающим избыток поверхностной энергии. Нарушение агрегативной устойчивости приводит к коагуляции, т. е. к склеиванию частиц и образованию осадка, и, как правило, связано с потерей седиментационной устойчивости.

Коагуляция коллоидного раствора – это процесс объединения мелких частиц дисперсной фазы в более крупные агрегаты, приводящий к утрате агрегативной устойчивости системы. В результате коагуляции образуется осадок или происходит разделение фаз.

Понимание устойчивости лиофобных термодинамически неравновесных дисперсных систем имеет ключевое значение для многих научных и промышленных процессов. Наиболее ярким примером могут служить коллоидные растворы, где мелкие частицы не оседают под воздействием силы тяжести благодаря балансу между агрегационными и дисперсными силами. Ключевым аспектом является влияние межмолекулярных взаимодействий и специфических характеристик поверхности частиц, которые определяют, как долго они будут сохранять свою дисперсность.

При этом важно учитывать, что даже незначительные изменения в окружающей среде, такие как температура или рН, могут привести к нарушению равновесия и потере устойчивости. Это также подтверждает существование метастабильных состояний, где система может оставаться в равновесии в течение длительного времени, но при определённых условиях подвержена переходу в более устойчивое состояние – коагуляции.

Различие между седиментационной и агрегативной устойчивостью не только обогащает теоретическое понимание, но и позволяет разрабатывать новые методы стабилизации дисперсных систем. Например, использование стабилизаторов, таких как полимеры, может повысить как агрегативную, так и седиментационную устойчивость, обеспечивая более длительное сохранение желаемых свойств продукта. Основным направлением в изучении устойчивости дисперсных систем остаётся поиск эффективных стабилизаторов.

Существует множество методов, таких как добавление полимеров, поверхностно-активных веществ или использование механических методов диспергирования. Эти подходы направлены на снижение межфазного натяжения и минимизацию энергии на границе раздела, что, в свою очередь, повышает устойчивость суспензий и эмульсий.

## 7.1. Особенности коагуляции лиофобных золей

Исследования позволили выявить несколько ключевых закономерностей, связанных с нарушением агрегативной устойчивости типичных лиофобных дисперсных систем. Ниже описаны основные выявленные закономерности.

Любые внешние воздействия, такие как изменение температуры, механическое воздействие, облучение различными видами излучения (инфракрасное, ультрафиолетовое, радиоактивное и другие), а также введение дополнительных химических реагентов, способны привести к потере устойчивости лиофобного золя. Флоккуляция – коагуляция, происходящая под воздействием внешних факторов, таких как механические колебания или перемешивание. Флоккулированные частицы остаются в суспензии, но теряют свои первоначальные размеры и форму.

Повышение концентрации сильных электролитов в растворе ведет к коагуляции дисперсной системы. Критическая концентрация электролита, при достижении которой начинается процесс коагуляции, называется порогом коагуляции  $C_{pk}$ . Определение порога коагуляции осуществляется экспериментальным путем посредством наблюдения за изменением цвета, оптической плотности раствора, появлением мутности или образованием осадка. Эта величина служит сравнительной характеристикой агрегативной устойчивости дисперсной системы. Кроме порога коагуляции, важным параметром является коагулирующая способность  $V_k$ , рассчитываемая следующим образом:  $V_k = \frac{1}{C_{pk}}$ .

Коагулирующая способность показывает объем золя, который может быть скоагулирован одним молем-ионом противоионов.

Агрегативная устойчивость нарушается под воздействием ионов, имеющих заряд, противоположный заряду коллоидной частицы ( противоионов). Например, в случае золя иодида серебра, имеющего формулу  $\{m\text{AgI} \cdot n\text{I}^- (n-x)\text{K}^+\}^{-x} x \text{K}^+$ , коагуляторами выступают катионы калия  $\text{K}^+$ , бария  $\text{Ba}^{2+}$  и алюминия  $\text{Al}^{3+}$ . Коагулирующие способности

ионов возрастают с увеличением их заряда. Эти закономерности были сформулированы в виде правила Шульце – Гарди, согласно которому коагуляторный эффект оказывают ионы, имеющие такой же знак заряда, как и у противоиона, причем коагулирующая активность увеличивается пропорционально высокой степени заряда иона, а критическая концентрация электролита изменяется обратно пропорционально заряду коагулирующего иона, возведенному в определенную степень:

$$C_{\text{пк}} = \frac{\text{const}}{Z^n},$$

где  $Z$  – заряд противоиона, а показатель степени  $n$  обычно лежит в пределах от 2 до 6.

Исследования показали, что в ряду ионов с одинаковыми зарядами агрегативная устойчивость снижается, а коагулирующая эффективность возрастает с увеличением размера самих ионов. Такие ряды называются лиотропными. Примеры лиотропных рядов:

- однозарядные катионы:  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} \ll \text{Cs}$ ;
- однозарядные анионы:  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{NCS}^-$ .

Эти результаты позволяют глубже понять механизмы потери агрегативной устойчивости лиофобных дисперсных систем и предложить эффективные методы стабилизации или дестабилизации таких систем в зависимости от конкретных практических задач.

Для предотвращения коагуляции необходим комплексный подход, включающий контроль концентрации электролитов, использование стабилизаторов, регулирование pH и температурных режимов, а также минимизацию механических воздействий. Комбинация этих методов позволит создать условия, при которых дисперсная система останется стабильной и сохранит свою функциональность.

## 7.2. Основные положения теории устойчивости лиофобных золей

Современная теория устойчивости лиофобных дисперсных систем была разработана в период с 1937 по 1941 год независимыми исследователями Борисом Владимировичем Дерягиным, Львом Давидовичем Ландау, Евгением Фервеем и Якобусом Овербеком. Эта теория получила известность под аббревиатурой ДЛФО (DLVO), составленной из первых букв фамилий её создателей. Теория рассматривает устойчивость дисперсных систем на основе анализа баланса сил притяжения и отталкивания между дисперсными частицами.

Согласно теории ДЛФО, при сближении двух частиц в дисперсной системе в жидкой прослойке между ними возникает избыточное давление, называемое расклинивающим давлением  $\Pi$ . Это давление обусловлено действием различных видов взаимодействий между частицами и дисперсионной средой. Расклинивающее давление включает в себя четыре компоненты: молекулярную  $\Pi_m$ , электростатическую  $\Pi_e$ , структурную  $\Pi_{str}$  и адсорбционную  $\Pi_a$

$$\Pi = \Pi_m + \Pi_e + \Pi_{str} + \Pi_a.$$

Каждая из этих составляющих играет свою роль в обеспечении стабильности или нестабильности дисперсной системы.

Молекулярная компонента обусловлена слабыми нековалентными межмолекулярными взаимодействиями, такими как силы Вандер-Ваальса, возникающие благодаря взаимодействию диполей и мультиполей молекул, а также поляризацией их электронных оболочек. Эти силы преимущественно приводят к притяжению частиц дисперсной фазы.

Электростатическая компонента связана с перекрытием двойных электрических слоёв, формирующихся вокруг каждой частицы. Эти слои создают силы отталкивания, предотвращающие агрегацию частиц. Электростатическое отталкивание уменьшается с увеличением расстояния между частицами. Двойные электрические слои играют ключевую роль в поддержании агрегативной устойчивости ионостабилизированных лиофобных систем.

Структурная компонента обусловлена процессом сольватации поверхности частиц, когда на границе раздела фаз образуются слои дисперсионной среды с особой структурой, отличающейся от структуры той же среды в объёме. Особенно выражены такие слои у лиофильных систем, где наблюдается интенсивное взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

Адсорбционная компонента проявляется при перекрытии молекулярных адсорбционных слоёв. Этот вид взаимодействия наиболее характерен для систем, содержащих длинноцепочечные поверхноактивные вещества. Адсорбционные силы часто способствуют отталкиванию частиц.

При анализе устойчивости типичных лиофобных дисперсных систем, для которых характерно слабое взаимодействие между фазами, обычно учитываются лишь молекулярные и электростатические составляющие расклинивающего давления. Для упрощённой модели

агрегативной устойчивости электролитных систем используют приближённые выражения, описывающие зависимость молекулярной  $U_m$  и электростатической  $U_s$  энергий взаимодействия между частицами от расстояния между ними.

Когда частицы находятся на достаточном удалении друг от друга, чтобы их двойные электрические слои не пересекались, между ними действуют только силы притяжения, обусловленные дисперсионными взаимодействиями. Однако при сближении частиц и перекрытии их двойных электрических слоёв возникают силы электростатического отталкивания. Если энергия этого отталкивания превышает энергию молекулярного притяжения ( $U_s > U_m$ ), то частицы расходятся и их слипание не происходит. Если же энергия притяжения оказывается выше энергии отталкивания ( $U_m > U_s$ ), то происходит объединение частиц и вытеснение жидкой дисперсионной среды.

Агрегативная устойчивость дисперсных систем определяется общим потенциалом взаимодействия частиц  $U(h)$ , который сильно зависит от расстояния между этими частицами (рис. 7.1). На малых и больших расстояниях доминируют силы притяжения. На средних расстояниях может наблюдаться преобладание сил отталкивания при условии достаточно большой толщины диффузационного слоя (например, в разбавленных растворах) и высоких значений термодинамического потенциала поверхности ( $\phi > 0,1B$ ). В этом случае на графике зависимости  $U(h)$  появляются потенциальный барьер и два минимума. Первый минимум соответствует состоянию непосредственного слипания частиц, второй – образованию стабильных ассоциатов.

При изучении устойчивости лиофобных дисперсных систем, стабилизируемых диффузными ионными слоями, необходимо учитывать соотношение высоты потенциального барьера  $R_m$  и энергии теплового движения частиц  $k \cdot T$ . Существует три основных типа потенциальных кривых взаимодействия частиц, каждый из которых соответствует определённому состоянию устойчивости дисперсной системы (рис. 7.2).

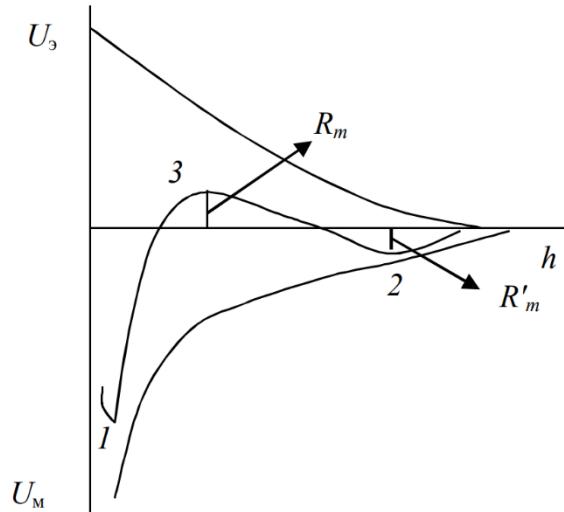


Рис. 7.1. Зависимость потенциальной энергии от расстояния между частицами

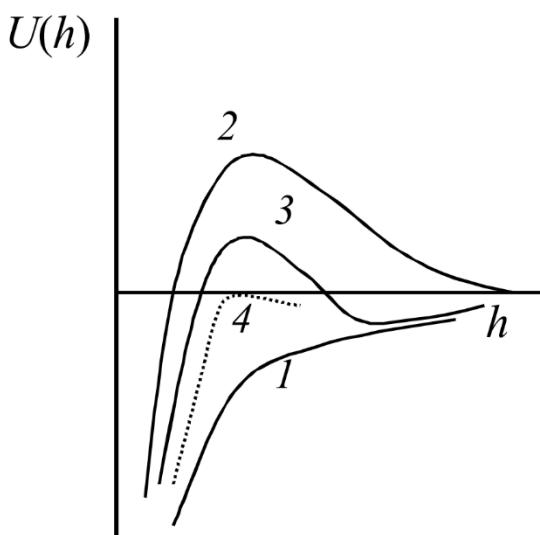


Рис. 7.2. Характерные типы зависимостей потенциальной энергии взаимодействия частиц

низка, поэтому дисперсные системы демонстрируют высокую агрегативную устойчивость.

Третий тип потенциальной кривой (кривая 3 на рис. 7.2) соответствует случаю, когда присутствует значительный потенциальный барьер  $U_{\max}$ , а также глубокий вторичный минимум ( $R_m' \gg kT$ ). Здесь возможно образование так называемых дальних ассоциатов, когда частицы взаимодействуют на значительных расстояниях, оставаясь разделёнными прослойками дисперсионной среды. Такое распределение потенциальной энергии указывает на возможность повторной диссоциации коллоидов, т. е. на пептизацию золя.

Согласно теории ДЛФО, минимальная концентрация электролита, соответствующая порогу коагуляции  $C_{\text{пк}}$ , приводит к тому, что потенциальная кривая системы проходит через область отрицательных значений, причём максимум, соответствующий потенциальному барьеру, располагается на оси абсцисс (кривая 4 на рис. 7.2). Экстремум в этой точке возможен только при выполнении условия  $\frac{dU}{dh} = 0$ .

Процесс пептизации заключается в растворении осадка, образовавшегося в результате коагуляции, путём введения соответствующего агента. Структура выпавшего осадка может варьироваться: одни осадки плотные и компактные, что свидетельствует о тесном контакте частиц и необратимости коагуляции. Другие осадки занимают больший объём, имеют рыхлую структуру, где частицы разделены тонкими

прослойками жидкости и сжатыми ионными слоями. Такие осадки (коагели) можно перевести обратно в состояние золя. Вероятность успешной пептизации повышается, если осадок обладает высокой степенью лиофильности и после коагуляции прошло немного времени, так как со временем частицы могут постепенно срастись. Труднее всего провести пептизацию осадка, полученного при помощи поливалентных ионов, которые прочно адсорбируются на поверхности твёрдой фазы.

Методика проведения пептизации зависит от причины, вызвавшей коагуляцию. В случае концентрационной коагуляции рекомендуется промыть коагель от электролита водой, применяя декантацию, фильтрацию или диализ. Если коагуляция произошла в результате нейтрализации, то следует использовать раствор электролита.

Добавление электролита в дисперсную систему, согласно теории ДЛФО, приводит к сжатию двойного электрического слоя, снижению энергетического барьера  $R_m$ , что позволяет частицам приблизиться друг к другу на расстояние, где начинают преобладать силы притяжения. Сжатие двойного слоя и уменьшение барьера происходят за счёт увеличения концентрации противоионов в дисперсионной среде, сокращения толщины диффузионного слоя при введении индифферентного электролита или снижения электрического потенциала поверхности при использовании неиндифферентных электролитов. Соответственно, различают концентрационную и нейтрализационную виды электролитной коагуляции. Концентрационная коагуляция происходит при сжатии диффузной части двойного слоя без изменения потенциала поверхности, тогда как нейтрализационная коагуляция связана с понижением поверхностного потенциала частиц.

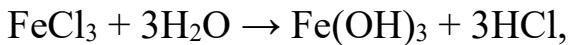
### 7.3. Механизмы электролитной коагуляции

Электролитная коагуляция происходит в результате введения в дисперсную систему индифферентного или неиндифферентного электролита.

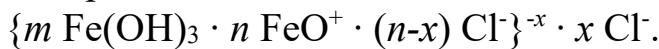
В коллоидной системе с сильнозаряженными частицами, т. е. при  $\phi_0 > 0,1$  В, после введения в раствор не содержащих потенциал определяющих ионов будет происходить концентрационная электролитная коагуляция.

Для золей, содержащих слабозаряженные частицы, т. е. при  $\phi_0 < 0,025$  В, после введения в раствор неиндифферентного электролита будет происходить нейтрализационная электролитная коагуляция.

Рассмотрим механизм концентрационной коагуляции на примере золя гидроксида железа, полученного гидролизом хлорида железа (III)



при добавлении в качестве индифферентного электролита сульфата калия. Золь гидроксида железа относится к сильнозаряженным системам и имеет строение мицеллы



При введении в золь индифферентного электролита  $\text{K}_2\text{SO}_4$  происходит ионный обмен, который сопровождается сжатием двойного электрического слоя, при этом электрический потенциал поверхности не изменяется. Уменьшение толщины диффузного двойного электрического слоя приводит к снижению энергии отталкивания (радиус действия электростатических сил уменьшается). При концентрациях электролита больших порога коагуляции электростатические силы на всех расстояниях меньше сил притяжения. Это приводит к уменьшению потенциального барьера, золь становится агрегативно неустойчивым и происходит коагуляция.

В теории ДЛФО порог коагуляции рассчитывают на основании предположения о равенстве энергии отталкивания и энергии притяжения, а концентрация порога коагуляции сильнозаряженных частиц электролита  $C_{\text{пк}}$  обратно пропорциональна заряду противоиона в шестой степени

$$C_{\text{пк}} = \frac{\text{const}}{Z^6}. \quad (7.1)$$

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

Нейтрализационная электролитная коагуляция возникает в том случае, когда вводимый электролит содержит ион, способный входить в решетку и имеющий заряд, противоположный знаку потенциалопределяющих ионов.

При введении неиндифферентного электролита, способного уменьшать абсолютное значение термодинамического потенциала поверхности, энергия отталкивания уменьшается. При определенном

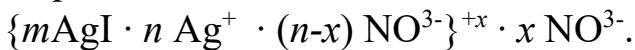
значении концентрации электролита энергия отталкивания становится равной энергии притяжения и потенциальный барьер уменьшается до нуля. Принимая во внимание особенности нейтрализационной электролитной коагуляции, концентрация порога коагуляции слабозаряженных частиц электролита  $C_{\text{пк}}$  определяют по зависимости

$$C_{\text{пк}} = \frac{\text{const}}{Z^2}. \quad (7.2)$$

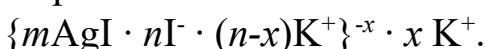
Сравнивая выражения (7.1) и (7.2), получаем, что при нейтрализационной коагуляции критическая концентрация электролита слабее зависит от величины заряда противоиона, чем в случае концентрационной коагуляции.

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

В качестве примера можно рассмотреть механизм коагуляции золя иодида серебра  $\text{AgI}$ , частицы которого заряжены положительно, при введении в систему неиндифферентного электролита иодида калия  $\text{KI}$ . Золь иодида серебра относится к слабозаряженным системам и имеет строение мицеллы



Ион неиндифферентного электролита  $\text{I}^-$  может достраивать кристаллическую решетку  $\text{AgI}$ , нейтрализуя при этом поверхностный заряд. Добавление в дисперсную систему некоторого незначительного количества иодида калия  $\text{KI}$  минимизирует термодинамические потенциалы поверхности и диффузного слоя,  $\zeta$ -потенциал, что в дальнейшем значительно снижает энергию электростатического отталкивания, а величина потенциального барьера  $U_{\text{max}} \approx 0$ . Описанные процессы вызывают потерю агрегативной устойчивости и начинается быстрая коагуляция. Дальнейшее увеличение концентрации электролита  $\text{KI}$  приведет к падению  $\zeta$ -потенциала до нуля, а затем – к перезарядке поверхности, вызванной изменением знака термодинамического потенциала поверхности. После введения в систему избытка  $\text{KI}$  потенциал определяющим ионом станет ион  $\text{I}^-$ , а противоионом – ион  $\text{K}^+$ , т. е. мицелла такого золя имеет строение



При этом абсолютная величина термодинамических потенциалов поверхности и диффузного слоя,  $\zeta$ -потенциала начинает возрастать. Если их величина превысит критическое значение, энергия электростатического отталкивания вновь будет преобладать над молекулярным притяжением и появляется второй потенциальный барьер  $U_{\max}$ ; в результате действия неиндифферентного электролита выпавший в осадок коагулянт растворяется – начинается пептизация золя. После того как достройка кристаллической решетки  $\text{AgI}$  ионами  $\Gamma$  завершена,  $\text{KI}$  проявляет себя в дисперсной системе как индифферентный электролит. Увеличение его концентрации приводит к сжатию двойного электрического слоя, при этом термодинамический потенциал поверхности не меняется, а абсолютные значения термодинамического потенциала диффузного слоя и  $\zeta$ -потенциала уменьшаются, в результате потенциальный барьер  $U_{\max}$  вновь уменьшается и начинается повторная коагуляция.

## **Лабораторная работа № 8**

### **Определение порога коагуляции**

**Цель работы:** изучить агрегативную устойчивость коллоидных растворов и явления коагуляции при добавлении к ним электролитов, содержащих ионы-коагулянты различной валентности.

#### **Оборудование и реагенты:**

1. Набор конических колб объемом 100 мл.
2. Раствор гидроксида железа (III) 2 %.
3. 1н раствор хлорида натрия.
4. 0,01н раствор хлорида кальция.
5. 0,001 н раствор хлорида алюминия.
6. 0,001 н раствор гексацианоферрата (III) калия.
7. 0,01 н раствор сульфата натрия.

#### **Порядок выполнения работы**

1. Приготовьте коллоидный раствор гидроксида железа. В колбе над спиртовой горелкой нагревайте 10 мл 2%-ного раствора хлорида железа (III) до тех пор, пока его желтый цвет не сменится на глубокий красно-коричневый, что будет означать образование раствора гидроксида железа (III). Когда насыщенность цвета ослабнет, вновь доведите раствор до кипения.

2. Осторожно влейте по 10 мл горячего раствора гидроксида железа (III) в три колбы. Затем, добавляя по капле растворы электролитов, следите за первыми признаками коагуляции. Занесите результаты в таблицу.

#### Экспериментальные данные

Электролит	Концентрация раствора электролита, н	Объем электролита, необходимого для коагуляции, мл	Объем электролита в пересчете на 0,001 н раствора, мл

Если на титрование идет менее 1 мл раствора реагента, то исходную концентрацию нужно уменьшить в 5 – 10 раз. Визуально можно зафиксировать только зарождение коагуляции – легкое помутнение. Определите объем электролита, необходимый для начала коагуляции золя, с точностью до одной капли (объем капли приблизительно 0,05 мл).

3. Перенесите полученные результаты на график, где по оси абсцисс отложите валентность ионов, а по оси ординат – десятичный логарифм порога коагуляции.

4. Сделайте вывод о сравнительной коагулирующей способности ионов с различной валентностью.

#### Контрольные вопросы

1. Что такое коагуляция коллоидного раствора? Какие факторы могут приводить к коагуляции?

2. От чего зависит устойчивость коллоидных растворов?

3. Каково значение правила Шульце – Гарди?

4. Какие способы защиты коллоидных систем от коагуляции вы знаете?

5. В чем заключается коагулирующее действие электролитов?

6. Дайте определения порога коагуляции и коагулирующей способности электролита.

7. Как добавленные электролиты влияют на структуру двойного электрического слоя? Почему электролиты делят на индифферентные и неиндифферентные?

8. Определите понятие перезарядки коллоидных частиц. Какие электролиты могут вызвать перезарядку?

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Что называют опалесценцией коллоидного раствора?

- а) изменение окраски коллоидного раствора в зависимости от угла зрения;
- б) помутнение коллоидного раствора за счет укрупнения частиц дисперсной фазы;
- в) осветление коллоидного раствора за счет частичного выпадения дисперсной фазы в осадок.

2. Оптическое свойство светорассеяния, которым обладают все дисперсные системы, можно описать:

- а) законом Гука;
- б) уравнением Эйнштейна;
- в) уравнением Рэлея;
- г) законом Ньютона.

3. Перечислите условия получения золя методом химической конденсации:

- а) проводится реакция двойного обмена, причем вещества берутся в эквивалентных количествах;
- б) реакция проводится при избытке одного из электролитов, растворы разбавлены, недостаток приливаются к избытку;
- в) для реакции синтеза частиц дисперсной фазы используют концентрированные растворы;
- г) для реакции берут частицы твердой фазы и диспергируют их в жидкой дисперсионной среде.

4. Гидрозоль гексацианоферрата цинка получают в результате реакции двойного обмена



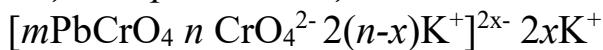
Выберите схему строения мицеллы:

- а)  $[\text{mK}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] n \text{Zn}^{+2}(n-x)\text{NO}_3^-]2x^{+2}x\text{NO}_3^-;$
- б)  $[\text{mZn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] n\text{K}^+(n-x)\text{NO}_3^-]x+x\text{NO}_3^-;$
- в)  $[\text{mZn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] n[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} 4(n-x)\text{K}^+]^{4x-} 4x\text{K}^+;$
- г)  $[\text{mZn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] n\text{Zn}^{2+} 2(n-x)\text{NO}_3^-]^{2x+} 2x\text{NO}_3^-.$

5. Ядро золя, мицелла которого описывается следующей схемой  $[\text{mZn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] n\text{Zn}^{2+} 2(n-x)\text{NO}_3^-]^{2x+} 2x\text{NO}_3^-$ , имеет строение:

- а)  $\text{mK}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] n\text{Zn}^{2+};$
- б)  $\text{mK}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6];$
- в)  $[\text{mK}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] n\text{Zn}^{2+} 2(n-x)\text{NO}_3^-]^{2x+};$
- г)  $n\text{Zn}^{2+}.$

6. Какие ионы являются потенциалобразующими для золя, имеющего следующее строение мицеллы:



- а)  $\text{Pb}^{2+}$ ;
- б)  $\text{CrO}_4^{2-}$ ;
- в)  $\text{NO}_3^-$ ;
- г)  $\text{K}^+$ .

7. Приведите выражение для поверхностного натяжения, связывающее его с изменением свободной энергии Гиббса.

8. Расположите данные вещества в ряд по **возрастанию** поверхностного натяжения:

- а) бензол;
- б) вода;
- в) гексан;
- г) анилин.

9. Два стеклянных капилляра радиусами  $r_1$  и  $r_2$  ( $r_1 > r_2$ ) частично погружены в воду. Высота капиллярного поднятия равна соответственно  $h_1$  и  $h_2$ . В каком из капилляров высота поднятия будет больше?

10. Имеем двухфазные системы: (1) вода – бензол; (2) вода – гексан; (3) вода – анилин. Расположите эти системы в ряд по **убыванию** межфазного натяжения.

11. В чем состоит наиболее общая причина адсорбции?

- а) градиент концентрации вещества между поверхностным слоем и объемом раствора;
- б) увеличение поверхностного натяжения на границе раздела фаз;
- в) различие между полярными свойствами адсорбата и адсорбента;
- г) избыточная поверхностная энергия границы раздела фаз.

12. Что такое адсорбционный потенциал?

- а) избыточное число молей адсорбата на разделяющей поверхности;
- б) тепловой эффект процесса перехода адсорбата из объемной фазы на данную эквипотенциальную поверхность адсорбционного объема;
- в) работа по переносу одного моля адсорбата из объемной фазы на данную эквипотенциальную поверхность адсорбционного объема;

- г) область пространства объемной фазы, в которой адсорбат находится в зоне действия избыточной энергии межфазной поверхности.

13. Каков физический смысл адсорбционного коэффициента  $k$  в уравнении Ленгмюра?

- а) представляет собой константу десорбции вещества при данной температуре;
- б) является константой адсорбционного равновесия при данной температуре;
- в) является тепловым эффектом процесса перехода адсорбата из газа в жидкость;
- г) представляет собой константу скорости процесса установления адсорбционного равновесия при данной температуре.

14. Чем характеризуются локализованная и делокализованная адсорбции?

- а) локализованная адсорбция предусматривает жесткое связывание адсорбата активными центрами и полное отсутствие движения частиц в поверхностном слое. При делокализованной адсорбции частицы адсорбата способны перемещаться в пределах адсорбционного объема;
- б) локализованная адсорбция предусматривает жесткое связывание адсорбата активными центрами поверхности. При делокализованной адсорбции частицы адсорбата не способны перемещаться в пределах адсорбционного объема поверхности;
- в) делокализованная адсорбция характеризуется жестким связыванием адсорбата активными центрами. При локализованной адсорбции частицы адсорбата способны перемещаться в пределах адсорбционного объема поверхности;
- г) при локализованной адсорбции наблюдается частичное отсутствие движения частиц в поверхностном слое. При делокализованной адсорбции частицы адсорбата не способны перемещаться в пределах адсорбционного объема поверхности.

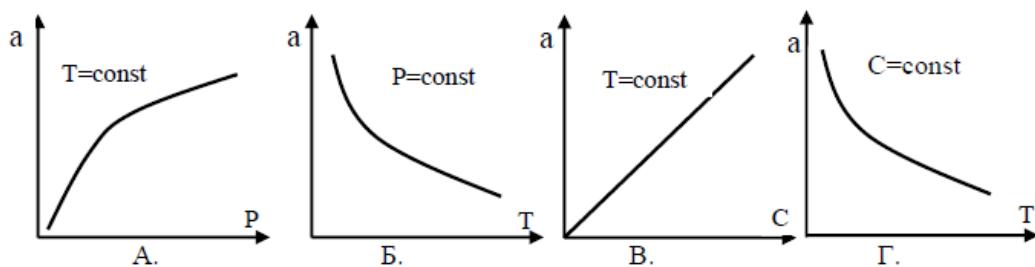
15. Какие данные необходимы для построения изобары адсорбции?

- а) изотерма адсорбции при одной температуре и предельная адсорбция адсорбата;
- б) семейство изотерм адсорбции при нескольких температурах;
- в) изостера адсорбции;
- г) зависимость теплоты адсорбции от степени заполнения поверхности.

16. Какое определение избыточной адсорбции является верным?

- количество адсорбата в поверхностном слое;
- убыль концентрации адсорбата в объемной фазе в ходе адсорбции;
- избыточное число молей адсорбата, отнесенное к единице площади межфазной поверхности;
- концентрация адсорбата в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой.

17. На каком графике представлена изотерма адсорбции?



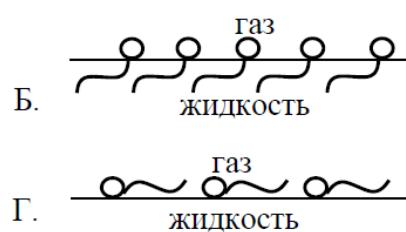
18. В какой форме нужно использовать уравнение Гиббса для определения адсорбции в идеальных или разбавленных растворах?

$$A. \Gamma = -\frac{c_{\pm i}}{(v_+ + v_-)RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc_{\pm i}}; \quad B. \Gamma = -\frac{P}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial P}; \quad C. \Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial C}; \quad D. \Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial a}.$$

19. Точка адсорбционной азеотропии для процессов адсорбции из растворов – это:

- точка на изотерме полной адсорбции, в которой адсорбция адсорбата равна нулю;
- точка на изотерме полной адсорбции, в которой адсорбция растворителя равна нулю;
- точка на изотерме избыточной адсорбции, в которой избыточная адсорбция адсорбата и растворителя совпадают и равны нулю;
- точка на изотерме избыточной адсорбции, в которой величина адсорбции адсорбата максимальна.

20. Укажите ориентацию молекул гексилового спирта на границе раздела фаз жидкость – газ.



21. По какому признаку можно судить о начале коагуляции?

- а) по легкому помутнению (изменению цвета) золя;
- б) в золе должны сформироваться частицы, видимые невооруженным глазом;
- в) дисперсная фаза должна осесть на дно, о чем можно судить по светлой полоске жидкости в верхней части пробирки;
- г) вся дисперсная фаза должна осесть на дно пробирки.

22. Электрокинетический потенциал золя – это:

- а) электрический потенциал на границе скольжения;
- б) электрический потенциал на границе плотного и диффузного слоев;
- в) электрический потенциал на границе адсорбционного и диффузного слоев;
- г) электрический потенциал на бесконечном удалении от твердой поверхности.

23. Коагулирующая сила электролита – это:

- а) величина, обратная порогу коагуляции;
- б) наименьшая концентрация электролита, при которой происходит коагуляция золя;
- в) критическая концентрация коагулирующего электролита.

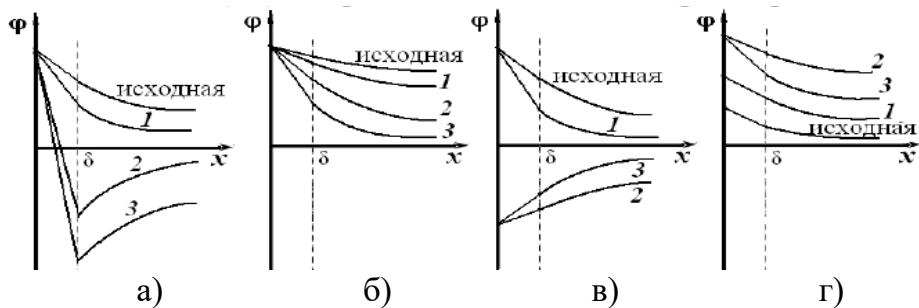
24. К какому электроду будут двигаться гранула (коллоидная частица) и наиболее удаленная от ядра часть противоионов диффузионного слоя при проведении электрофореза золя со следующим строением мицеллы  $[mAgI_nI^-(n-x)K^+]^{x-}xK^+$ ?

- а) гранула – к катоду, часть противоионов – к аноду;
- б) гранула – к аноду, часть противоионов – к катоду;
- в) гранула и часть противоионов – к катоду.

25. Что такое агрегативная устойчивость коллоидных систем?

- а) способность коллоидной системы противостоять осаждающему действию сил тяжести;
- б) способность коллоидной системы противостоять воздействию внешних факторов;
- в) есть степень невыровненности концентраций в различных точках коллоидного раствора;
- г) способность коллоидной системы сохранять постоянную степень дисперсности, т. е. противостоять силам слипания между частицами дисперсной фазы.

26. Как изменится распределение потенциала в ДЭС при действии на золь  $AgCl$ , полученного в избытке  $KCl$ , при возрастании количества  $AgNO_3$ , причем  $C_3 > C_2 > C_1$ ?



27. При соблюдении какого условия возможно применение закона Гуазеля при вискозиметрическом методе определения вязкости?

- а) постоянство температуры и давления;
- б) ламинарный режим течения жидкости в капилляре;
- в) турбулентный режим течения жидкости в капилляре;
- г) отсутствие внешних полей.

28. Как рассчитать объемную долю дисперсной фазы?

- а) по отношению объема дисперсной системы к объему дисперсной фазы;
- б) по отношению объема дисперсной фазы к объему дисперсной системы;
- в) по отношению массы дисперсной фазы к плотности дисперсионной среды;
- г) по отношению массы дисперсной фазы к её плотности.

29. Как соотносится время истечения чистого растворителя и раствора полимера?

- а) время истечения чистого растворителя меньше времени истечения раствора полимера;
- б) время истечения чистого растворителя и раствора полимера одинаково;
- в) время истечения чистого растворителя больше времени истечения раствора полимера;
- г) без привлечения специальных данных нельзя однозначно ответить на этот вопрос.

30. Как изменяется объем исследуемой жидкости, протекающей через капилляр вискозиметра?

- а) остается постоянным;
- б) увеличивается с ростом концентрации;
- в) изменяется по-разному от опыта к опыту;
- г) уменьшается с ростом концентрации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современная колloidная химия – своеобразная пограничная область знания. Ее методы и методики экспериментальных исследований синтезированы из собственных, исторически в ней сложившихся методов исследования и современных методов испытания в отрасли химии и химической технологии.

Все уникальные характеристики, присущие объектам колloidной химии, являются результатом или проявлением гетерогенности и дисперсности. Гетерогенность, иначе называемая многофазностью, указывает на существование межфазной поверхности и поверхностного слоя, которые остаются центральными объектами данной дисциплины. Колloidные системы обладают уникальными свойствами, такими как способность поддерживать стабильные суспензии, увеличивать вязкость и изменять оптические характеристики. Эти свойства очень важны для применения в различных отраслях хозяйства. Например, в фармацевтической промышленности контроль над размером частиц и их распределением позволяет создавать эффективные лекарственные формы, способствующие улучшению биодоступности активных веществ.

Взаимодействия на границе фаз, включая адсорбцию, играют ключевую роль в свойствах колloidных систем. Эти явления влияют на стабильность дисперсий, их текучесть и реакцию на внешние воздействия. Благодаря этому продукция, созданная с использованием колloidной химии, хорошо подходит для создания материалов с заданными характеристиками – от прочных до легких и гибких.

Кроме того, колloidная химия служит основой научных разработок для производства пластиковых материалов, резины, синтетических волокон, клеевых составов, а также лакокрасочных и строительных материалов, продуктов питания и фармацевтических препаратов. В большинстве отраслей промышленности в той или иной степени используются дисперсные системы.

Коллоидная химия также актуальна в разработке новых технологий, таких как наноматериалы и коллоидные катализитические системы. Эти инновации помогают не только усовершенствовать существующие материалы, но и создавать абсолютно новые решения для устойчивого развития и защиты окружающей среды.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований в области поверхностных явлений и дисперсных систем имеют важное значение для решения актуальных экологических проблем. Эти знания играют ключевую роль в разработке методов очистки сточных вод, обработки воды, улавливания аэрозолей и противодействия почвенной эрозии. Адсорбционные фильтры, созданные на основе коллоидных частиц, могут значительно повысить качество очистки сточных вод и воздуха, что особенно актуально в условиях глобальных экологических проблем.

## РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Назаров, В. В.* Коллоидная химия : учебник / В. В. Назаров. – М. : ДеЛи плюс, 2015. – 250 с. – ISBN 978-5-905170-80-5.
2. Коллоидная химия. Практикум и задачник : учеб. пособие / В. В. Назаров [и др.] ; под ред. В. В. Назарова, А. С. Гродского. – СПб. : Лань, 2019. – 436 с. – ISBN 978-5-8114-3430-5.
3. Сборник задач по коллоидной химии : учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова [и др.]. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009. – 131 с. – ISBN 978-5-7237-0811-2.
4. *Фролов, Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. для вузов / Ю. Г. Фролов. – 3-е изд., испр. – М. : Альянс, 2004. – 464 с. – ISBN 5-7245-0244-5.
5. *Гаврилова, Н. Н.* Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов : учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров, О. В. Яровая. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 51 с. – ISBN 978-5-7237-1055-9.
6. *Воюцкий, С. С.* Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1975. – 512 с.
7. Основные понятия и уравнения коллоидной химии : учеб. пособие / сост.: А. С. Гродский [и др.]. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 40 с.
8. *Русанов, А. И.* Лекции по термодинамике поверхностей : учеб. пособие / А. И. Русанов. – СПб. : Лань, 2013. – 240 с. – ISBN 978-5-8114-1487-1.
9. *Фридрихсберг, Д. А.* Курс коллоидной химии : учебник / Д. А. Фридрихсберг. – 4-е изд., испр. и доп. – СПб. : Лань, 2010. – 416 с. – ISBN 978-5-8114-1070-5.
10. *Щукин, Е. Д.* Коллоидная химия : учеб. для академ. бакалавриата / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – 7-е изд., испр. и доп. – М. : Юрайт, 2019. – 444 с. – ISBN 978-5-534-01191-3.
11. *Шиляева, Л. П.* Практические работы по коллоидной химии : учеб. пособие. / Л. П. Шиляева [и др.]. – Томск : Издат. дом Том. гос. ун-та, 2015. – 244 с. – ISBN:978-5-946-21453-7.
12. *Немцева, М. П.* Реологические свойства коллоидных систем : метод. указания / М. П. Немцева, Д. В. Филлипов ; под ред. М. В. Улитина; Иван. гос. ун-т. – Иваново, 2006. – 32 с.

*Учебное электронное издание*

КРАСИЛЬНИКОВА Ирина Александровна  
ЧУХЛНОВ Владимир Юрьевич

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ  
И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Учебно-практическое пособие

Редактор А. П. Володина  
Технический редактор Ш. Ш. Амирсейидов  
Компьютерная верстка П. А. Некрасова  
Корректор Н. В. Пустовойтова  
Выпускающий редактор А. А. Амирсейидова

**Системные требования:** Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/7/8/10 ; Adobe Reader;  
дисковод CD-ROM.

**Тираж 9 экз.**

Издательство Владимира государственного университета  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.  
600000, Владимир, ул. Горького, 87.