

Владимирский государственный университет

Б. А. КУХТИН

О. Б. ЧЕРНОВА

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Учебное пособие



Владимир 2021

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

Б. А. КУХТИН О. Б. ЧЕРНОВА

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Учебное пособие

Электронное издание



Владимир 2021

ISBN 978-5-9984-1443-5

© Кухтин Б. А., Чернова О. Б., 2021

УДК 544.7

ББК 24.6

Рецензенты:

Кандидат химических наук

химик-эксперт медицинской организации лаборатории

санитарно-гигиенических исследований

Центра гигиены и эпидемиологии в Владимирской области

Д. С. Большаков

Кандидат технических наук, доцент

доцент кафедры химических технологий

Владимирского государственного университета

имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых

Е. В. Ермолаева

Кухтин, Б. А. Поверхностные явления и дисперсные системы [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Б. А. Кухтин, О. Б. Чернова ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2021. – 153 с. – ISBN 978-5-9984-1443-5. – Электрон. дан. (2,09 Мб). – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц ; Windows XP/7/8/10 ; Adobe Reader ; дисковод CD-ROM. – Загл. с титул. экрана.

Представлен материал, раскрывающий особенности специфических свойств дисперсных систем, которые выступают основой многих технологических процессов и широко используются при получении различных материалов, чьи свойства зависят от дисперсности, природы поверхности и связаны с закономерностями структурообразования.

Предназначено для студентов направления 04.03.01 – Химия.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Табл. 2. Ил. 55. Библиогр.: 10 назв.

ISBN 978-5-9984-1443-5

© Кухтин Б. А., Чернова О. Б., 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| 1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ | 7 |
| 1.1. Основные определения | 7 |
| 1.2. Дисперсность | 8 |
| 2. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ | 12 |
| 2.1. Диффузия..... | 13 |
| 2.2. Осмос | 16 |
| 2.3. Диффузия и осмотическое давление | 18 |
| 2.4. Броуновское движение..... | 21 |
| 2.5. Седиментационный анализ..... | 30 |
| 2.6. Седиментация в центробежном поле | 34 |
| 2.7. Седиментационное равновесие | 38 |
| 3. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ | 41 |
| 3.1. Межфазовая граница | 41 |
| 3.2. Поверхностное натяжение жидкостей на границе с газом | 43 |
| 3.3. Растекание | 49 |
| 3.4. Адгезия и когезия | 50 |
| 3.5. Мономолекулярные слои..... | 52 |
| 3.6. Смачивание | 61 |
| 4. АДСОРБЦИЯ | 64 |
| 4.1. Основные понятия | 64 |
| 4.2. Адсорбция на однородной плоской поверхности раздела фаз. Уравнение изотермы Гиббса | 65 |
| 4.3. Поверхностная активность. Поверхностно-активные вещества | 68 |
| 4.4. Мономолекулярная адсорбция на твердой поверхности. Уравнение изотермы Ленгмюра | 73 |
| 4.5. Полимолекулярная адсорбция | 76 |
| 4.6. Кинетика адсорбции..... | 79 |
| 4.7. Динамическая и статическая адсорбция | 80 |

| | |
|--|-----|
| 5. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ | 81 |
| 5.1. Двойной электрический слой | 81 |
| 5.2. Электрокапиллярные явления | 83 |
| 5.3. Электрокинетические явления | 89 |
| 5.4. Элементарная теория электрокинетических явлений | 91 |
| 5.5. Потенциал протекания | 97 |
| 5.6. Теория строения двойного электрического слоя Гуи – Чепмена | 99 |
| 5.7. Строение двойного электрического слоя по теории Штерна | 104 |
| 5.8. Строение коллоидной мицеллы | 106 |
| 6. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ | 109 |
| 6.1. Основные закономерности коагуляции под действием электролитов | 109 |
| 6.2. Кинетика коагуляции | 111 |
| 6.3. Современные представления об агрегативной устойчивости лиофобных коллоидов | 116 |
| 6.4. Физическая теория устойчивости и коагуляции электролитами | 116 |
| 6.5. Пептизация | 120 |
| 7. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ..... | 121 |
| 7.1. Закон вязкого течения Ньютона. Вязкость | 122 |
| 7.2. Вискозиметрия | 127 |
| 7.3. Реологические кривые. Структурированные системы | 129 |
| 8. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ..... | 135 |
| ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ ... | 141 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 151 |
| РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК | 152 |

ВВЕДЕНИЕ

Одним из свойств реальных физико-химических систем является гетерогенность или многофазность, основная особенность в этом случае заключается в том, что составляющие их фазы разделены поверхностями раздела. Молекулы и атомы веществ, которые находятся на поверхности раздела, отличаются от находящихся в объеме не только по геометрическому положению, но и по энергетическому состоянию, тем самым оказывая существенное влияние на физико-химические свойства всей системы в целом.

Повышение дисперсности фаз при постоянстве их объема и массы сопровождается резким увеличением поверхности раздела, поэтому высокодисперсные системы отличаются от фаз того же состава, но не подвергшихся дроблению, по целому ряду физико-химических свойств. Таким образом, дисперсность гетерогенных систем следует считать независимой переменной, которая влияет на состояние вещества, получаемых фаз, что существенно усложняет законы, описывающие эти состояния.

Реальные системы в большинстве случаев являются дисперсными. К таким системам, в частности, относятся почвы, для которых доказана непосредственная связь между её пористой структурой и плодородием. Существует целый ряд производств, в основе которых лежит практическое использование дисперсности систем. Например, качество цемента, фарфора, керамики, краски во многом зависит, прежде всего, от дисперсности компонентов и взаимодействии между ними. Такие процессы как очистка газовых выбросов и сточных вод, обогащение минерального сырья, каталитические процессы, технология крекинга газов и паров используют высокодисперсные адсорбенты и катализаторы. Многообразие процессов, характеризующихся высокой степенью дисперсности, определяет прикладную важность химии таких систем.

Свойства дисперсных систем во многом определяются закономерностями, протекающими на межфазных поверхностях раздела. Именно с особенностями межфазных поверхностей связан целый ряд явлений, протекающих во многих природных экосистемах, так же как протекание биологических и биохимических процессов.

В пособии рассмотрены основные закономерности поверхностных явлений, протекающих в гетерогенных системах. Пособие предназначено в качестве материала для самостоятельной работы студентов института биологии и экологии при изучении дисциплин «Коллоидная химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы».

1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

1.1. Основные определения

В коллоидной химии широко используются многие понятия из курса физической химии, в том числе фаза, гомогенная и гетерогенная системы. Напомним эти понятия.

Фаза – часть системы одного состава, одинаковых физических свойств, ограниченная от других частей поверхностью раздела. Систему, состоящую из одной фазы, а следовательно, имеющую одинаковые макроскопические свойства во всех ее точках, называют *гомогенной*. *Гетерогенной* называют *систему*, состоящую из двух и более фаз. Гетерогенную систему, в которой одна из фаз представлена в виде частиц микроскопических размеров, называют микрогетерогенной. Гетерогенная система может содержать частицы значительно меньших размеров в сравнении с видимыми в оптический микроскоп. Такие частицы наблюдают с помощью специального оптического прибора – ультра-микроскопа. Систему, содержащую столь малые частицы (но все же их масса превосходит в десятки и сотни тысяч раз массу отдельных обычных молекул и ионов), называют *ультрамикрогетерогенной*. По предложению Оствальда и Веймарна, фазу, входящую в микрогетерогенную или ультрамикрогетерогенную систему в виде мелких частиц, называют *дисперсной фазой*.

Микрогетерогенные и ультрамикрогетерогенные системы – представители особого класса гетерогенных систем, называемых *дисперсными системами*. Это системы с чрезвычайно развитой поверхностью раздела фаз. Понятие «дисперсные системы» объединяет системы, содержащие частицы, малые во всех измерениях, и системы с частицами, имеющими в некоторых направлениях значительные размеры (вплоть до макроскопических). К первому роду систем относят дисперсии золота, серы, берлинской лазури и других веществ в воде, ко второму – активированный уголь, силикагель, синтетические пористые алюмосиликаты (цеолиты).

1.2. Дисперсность

Предположим, что получены две дисперсные системы с одинаковым составом дисперсных фаз и одинаковым составом дисперсионных сред. Различие заключается лишь в том, что одна система содержит дисперсную фазу в виде одинаковых частиц одного размера, а размер частиц дисперсной фазы другой системы тоже одинаковый, но иной. Это простейший пример, когда различие между системами устанавливается указанием размера частиц. Однако наиболее часто встречаются системы, в которых частицы дисперсной фазы имеют множество размеров. В качестве характеристики, используемой для сравнения таких систем, В. Оствальд предложил применять *степень дисперсности*, мерой которой служит удельная поверхность.

Удельной поверхностью называется величина площади раздела фаз, приходящаяся на единицу массы или объема дисперсной фазы. Если частицы дисперсной фазы имеют форму куба и одинаковы по размерам, то удельная поверхность системы вычисляется по формуле:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{ч}}}{V_{\text{ч}}} = \frac{6a^2}{a^3} = 6a^{-1} \quad (1.1)$$

где $S_{\text{ч}}$ – поверхность частицы; $V_{\text{ч}}$ – ее объем; a – длина ребра кубической частицы.

Для системы, содержащей одинаковые частицы дисперсной фазы сферической формы,

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{ч}}}{V_{\text{ч}}} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = 6d^{-1} \quad (1.2)$$

где r – радиус частицы; d – диаметр частицы.

В общем случае для систем, содержащих одинаковые частицы произвольной формы,

$$S_{\text{уд}} = ka^{-1} \quad (1.3)$$

где k – коэффициент, зависящий от формы частиц; a – выбранный линейный размер частиц.

Удельная поверхность системы с частицами одной формы, но разных размеров определяется по формуле

$$S_{уд} = \frac{k \int_{a_{min}}^{a_{max}} \alpha(a) \cdot da}{V} \quad (1.4)$$

где $\alpha(a)$ – относительное содержание в системе частиц дисперсной фазы, имеющих выбранный линейный размер a ; a_{min} и a_{max} – минимальный и максимальный размеры частиц дисперсной фазы; V – объем дисперсной фазы.

Используя удельную поверхность как усредненную характеристику, можно сравнивать микро- и ультрамикроретерогенные системы с пористыми телами, также включаемыми в класс дисперсных систем. Например, средний размер частиц в ультрамикроретерогенных системах можно принять равным 10^{-6} см, чему соответствует удельная поверхность 10^7 см²/см³. Имеющие развитую внутреннюю поверхность активированный уголь и силикагель по этому показателю близки к ультрамикроретерогенным системам; их удельная поверхность соответственно $8 \cdot 10^6$ см²/г и $4 \cdot 10^6$ см²/г.

В основу наиболее простой классификации дисперсных систем положены пределы, в которых находятся *размеры частиц дисперсной фазы* (табл. 1).

Таблица 1. Классификация дисперсных систем по размерам частиц

| Тип системы | Размеры частиц, см | Характерные свойства |
|----------------------|---------------------|--|
| грубо-дисперсная | $10^{-3} - 10^{-5}$ | – частицы дисперсной фазы видимы в обычный микроскоп. |
| коллоидно-дисперсная | $10^{-5} - 10^{-7}$ | – частицы проходят через бумажные и стеклянные фильтры, но не проходят через ультрафильтры; невидимы в обычный микроскоп, но видимы в ультра- и электронный микроскоп. |

Низкомолекулярные системы (обычные жидкости, растворы, газовые смеси) имеют размеры частиц менее 10^{-7} см. Входящие в их состав молекулы и ионы невидимы в ультрамикроскоп и способны проходить через ультрафильтры.

Иногда применяют классификацию систем *по числу атомов*, образующих частицы (Г. Штаудингер). В этом случае к грубодисперсным относят системы, частицы которых в среднем содержат не менее 109 атомов. Коллоидные частицы состоят из 103 – 109 атомов. Системы, содержащие частицы с числом атомов меньше 103, рассматриваются как молекулярно- или ионнодисперсные.

Указание размеров частиц или числа составляющих их атомов недостаточно для полной характеристики системы, так как при этом не учитываются свойства дисперсной фазы и свойства дисперсионной среды. В наиболее распространенной классификации в основу положено *агрегатное состояние фаз*, образующих дисперсную систему. Возможны следующие сочетания агрегатных состояний дисперсионной среды и агрегатных состояний дисперсной фазы (вначале указано состояние дисперсионной среды): Г/Ж, Г/Т, Ж/Г, Ж/Ж, Ж/Т, Т/Г, Т/Ж, Т/Т. Буквами Г, Ж и Т обозначены соответственно газообразное, жидкое и твердое состояния. Используя эти обозначения, приведем классификацию по агрегатному состоянию фаз (табл. 2.).

Таблица 2. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

| Дисперсионная среда | Дисперсная фаза | Характеристика по размеру частиц | Название |
|---------------------|-----------------|----------------------------------|-----------|
| Г | Ж | ГД | Туман |
| | Ж | КД | Аэрозоль |
| | Т | ГД | Пыль, дым |
| | Т | КД | Аэрозоль |
| | | | |

Окончание табл. 2

| | | | |
|---|---|----|--------------|
| Ж | Г | ГД | Пена |
| | | КД | » |
| | Ж | ГД | Эмульсия |
| | | КД | » |
| | Т | ГД | Суспензия |
| | | КД | Золь |
| Т | Г | ГД | Твердая пена |
| | | КД | » |
| | Ж | ГД | Нет названия |
| | | КД | » |
| | Т | ГД | » |
| | | КД | Твердый золь |

Примечания.

1. КД и ГД означают соответственно коллоиднодисперсные и грубодисперсные системы.

2. Примером твердого золья может служить «рубиновое стекло», в котором коллоиднодисперсное золото распределено по объему силикатного стекла.

Классификация, учитывающая различие в форме частиц, называется классификацией *по топографическому признаку*. В соответствии с этим различают корпускулярные, фибриллярные (волокнистые) и ламинарные (пленочные) системы. В корпускулярных системах частицы дисперсной фазы малы по всем измерениям, в фибриллярных (волокнистых) – по двум измерениям, в пленочных (ламинарных) – по одному измерению.

Принято также различать системы *по степени молекулярного взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой*. Системы, для которых характерно интенсивное взаимодействие дисперсионной среды с поверхностью дисперсной фазы, выражающиеся в образовании развитых сольватных слоев, называются лиофильными. Если вза-

имодействие выражено очень слабо, то системы называют лиофобными. Применительно к водной дисперсионной среде системы называют соответственно гидрофильными и гидрофобными.

В название коллоиднодисперсных систем часто включают название дисперсионной среды и слово «золь», например лиозоль (жидкая среда, от греческого лиос – жидкость), алкозоль (в спирте), гидрозоль (в воде) и т. п.

2. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Молекулярно-кинетическая теория, первоначально разработанная для газов, а затем распространенная на молекулярные или ионные растворы, применима к коллоидным системам и растворам высокомолекулярных соединений.

Специфика коллоидных систем и растворов высокомолекулярных соединений проявляется в том, что масса отдельной частицы или отдельной макромолекулы намного больше массы молекулы дисперсионной среды (в случае золя) или растворителя (в случае раствора высокомолекулярного соединения). С этим связано различие многих молекулярно-кинетических характеристик, на что обратил внимание Грэм, установивший различие коллоидов и кристаллоидов по величине коэффициента диффузии.

Изучение молекулярно-кинетических явлений важно по двум причинам. Одна из них – экспериментальная проверка основных положений молекулярно-кинетической теории. Коллоидные системы в этом отношении являются прекрасным объектом исследования, так как с помощью ультра-микроскопа можно следить за движением отдельной частицы. Вторая причина – использование получаемых результатов для решения практических задач: определения размеров и массы частиц и макромолекул, фракционирования систем и др. Изучение молекулярно-кинетических свойств начнем с диффузии.

2.1. Диффузия

В применении к коллоиднодисперсным системам и растворам высокомолекулярных соединений диффузией называется процесс самопроизвольного выравнивания концентраций частиц дисперсной фазы или макромолекул в объеме среды вследствие их теплового движения. Если концентрация в различных частях системы неодинакова, то возникает поток вещества из области высокой концентрации в область низкой. Количественно поток i выражается как масса вещества, проходящая за единицу времени через условную поверхность с площадью 1 см^2 , располагаемой перпендикулярно направлению потока

$$i = \frac{dm}{t \cdot dS}$$

где dm – масса вещества, переносимая за достаточно малое время t через поверхность, площадь которой dS .

А. Фик установил, что поток вещества прямо пропорционален градиенту концентрации его в данной части системы. Уравнение, связывающее поток и градиент концентраций, имеет вид

$$i = -D \cdot \text{grad } c \quad (2.1)$$

Это уравнение является математической записью *первого закона Фика*. Постоянная D называется *коэффициентом диффузии*. Как будет показано ниже, D – одна из важнейших характеристик системы; его размерность $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. При работе с лиозолями обычно пользуются величиной, меньшей в 86 400 раз, а именно: $\text{см}^2 \cdot \text{сутки}^{-1}$.

Известно несколько методов экспериментального определения коэффициента диффузии.

На рис. 1 показана схема установки для проведения измерений по методу диффузии через пористую перегородку. В качестве пористой перегородки применяют стеклянные или керамические фильтры. Скорость диффузии зависит от разности концентраций вещества в камере (c_1) и сосуде (c_2), коэффициента диффузии и размеров пор в перегородке. Такой прибор мало чувствителен к механическим сотрясениям. Более того, жидкость в сосуде и в камере можно перемешивать,

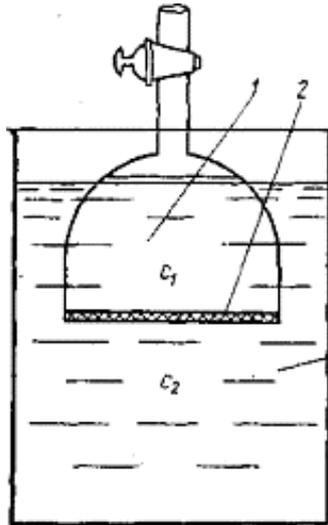


Рис. 1. Схема устройства для определения коэффициента диффузии:
1 – камера; 2 – пористая перегородка; 3 – сосуд

Определив c_1 и c_2 химическим методом с отбором проб или другими способами (измерением показателя преломления, оптической плотности и др.), определяют коэффициент диффузии по формуле

$$D = k \frac{c_2}{t} \quad (2.2)$$

Здесь предполагается, что до начала измерений концентрация в сосуде равна нулю и $c_2 \ll c_1$; t – время от начала измерений; k – постоянная прибора.

Чтобы найти постоянную k , прибор надо калибровать. В качестве стандартного вещества при калибровке чаще всего берут сахарозу. Метод определения коэффициента диффузии, не требующий калибровки, заключается в следующем. Раствор исследуемого вещества приводят в соприкосновение с чистым растворителем, соблюдая все меры предосторожности, чтобы получить резкую границу между ними. Тщательно оберегая систему от сотрясений и возникновения конвекционных токов (последнее достигается термостатированием), периодически определяют распределение концентраций. Прибор для этой цели показан на рис. 2. Диффузия происходит в длинной трубке. Слева на рисунке приведена кривая, характеризующая изменение концентрации по высоте трубки в процессе диффузии.

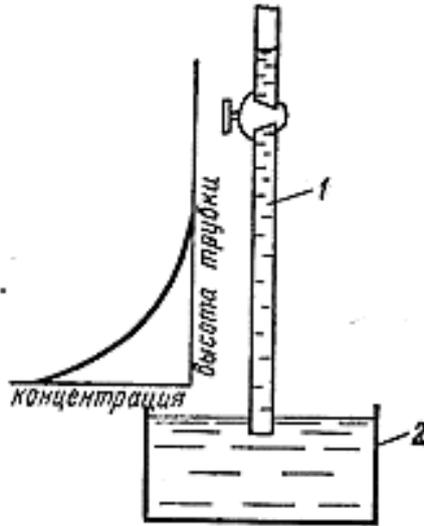


Рис. 2. Диффузия в капиллярной трубке:

1 – капиллярная трубка; 2 – сосуд с раствором (капиллярная трубка заполняется растворителем и погружается в раствор; для наблюдения за изменениями концентрации используют оптические методы)

Этот метод основан на *втором законе Фика*. Вывод второго закона Фика для одномерной диффузии, которая имеет место в длинной узкой трубке, таков. Полагая, что диффузионный поток $i(x, t)$ зависит только от одной координаты и времени, можно найти количество вещества, входящего в элементарный объем Δx через 1 см^2 поверхности с координатой x за время Δt и за это же время выходящего из объема Δx . Эти количества соответственно равны $i(x, t) \cdot \Delta t$ и $i(x + \Delta x, t) \Delta t$. Разность между ними

$$i(x, t) \cdot \Delta t - i(x + \Delta x, t) \cdot \Delta t = - [i(x + \Delta x, t) - i(x, t)] \Delta t$$

равна тому количеству вещества, которое накапливается в объеме и определяет изменение концентрации в нем. Изменение концентрации

$$\Delta c = - \frac{\{i(x + \Delta x, t) - i(x, t)\} \Delta t}{\Delta x}$$

Разделив обе части равенства на Δt и переходя к пределу, получим

$$- \frac{di}{dx} = \frac{dc}{dt}$$

Так как $i = -D \cdot \text{grad } c$, то

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (2.3)$$

Уравнение (2.3) выражает *второй закон Фика* для одномерной диффузии. В общем случае (одновременная диффузия по всем трем координатным направлениям) применимо уравнение

$$\frac{dc}{dt} = D\Delta c \quad (2.4)$$

где $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ есть *оператор Лапласа*.

Коэффициенты диффузии некоторых веществ в водных растворах ($\text{см}^2 \cdot \text{сутки}^{-1}$): $0,48 \cdot 10^{-3}$ – глюкоза; 10^{-3} – мочевины; $4,6 \cdot 10^{-6}$ – сахара; $10^{-7} - 10^{-8}$ – белки. Коэффициенты диффузии в лиозолях экспериментально определить трудно, так как они очень малы. Их вычисляют, используя данные других молекулярно-кинетических методов.

2.2. Осмос

Осмозом называется односторонняя диффузия дисперсионной среды. Осмос можно наблюдать тогда, когда раствор или же золь бывают отделены от чистой дисперсионной среды или растворителя (или раствора и золя иной концентрации) полупроницаемой мембраной, пропускающей молекулы растворителя или среды. Вследствие различия концентраций по обе стороны мембраны в отделенных друг от друга частях системы существует неравенство химических потенциалов, из-за чего возникает в растворе или золе избыточное по сравнению с другой частью системы давление. Разность давлений называется *осмотическим давлением*.

Осмотическое давление можно обнаружить по деформации мембраны (рис. 3).

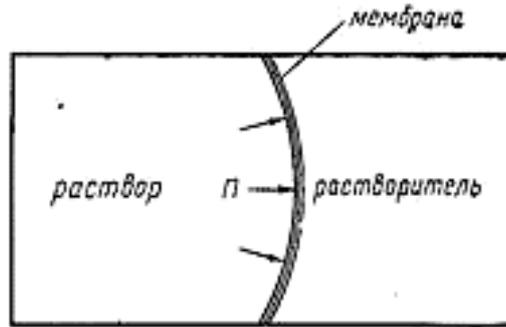


Рис. 3. Осмотическое давление

Для его количественного изучения применяют специальные приборы – осмометры. Конструкция одного из них показана на рис. 4.

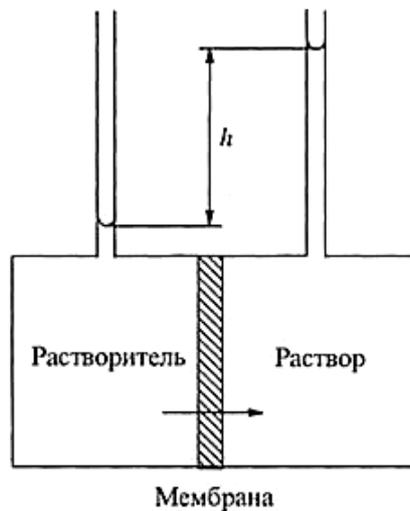


Рис. 4. Схема осмометра

При достижении равновесия уровни жидкостей, разделенных мембраной, окажутся различными. В случае низких концентраций золя его плотность d можно принять равной плотности среды, и осмотическое давление вычисляют по формуле

$$\Pi = \Delta h \cdot d \cdot g \quad (2.5)$$

где Δh – разность уровней золя и среды; g – ускорение силы тяжести.

Зависимость осмотического давления разбавленных растворов неэлектролитов от концентрации подчиняется уравнению Вант-Гоффа

$$\Pi = cRT \quad (2.6)$$

где c – концентрация растворенного вещества, моль/л; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

Если использовать частичную концентрацию ($c \cdot k$), то уравнение принимает вид

$$\Pi = c \cdot kT \quad (2.7)$$

где $k = \frac{R}{N}$ – константа Больцмана (N – число Авагадро).

Для концентрированных растворов пользуются более сложным уравнением с вириальными коэффициентами. Отметим, что измерение осмотического давления с целью определить молекулярный вес высокомолекулярного соединения возможно и используется на практике. Однако этот метод имеет ограничения. Верхний предел измерения молекулярного веса около 105. Он определяется крайней чувствительностью метода к присутствию низкомолекулярных примесей. Например, содержание примеси (ее средний молекулярный вес можно принять 100) всего 0,1% по массе оказывает тот же эффект, что и высокомолекулярное соединение, молекулярный вес которого 105. Нижняя граница определения молекулярных весов обусловлена трудностью подбора мембран, пропускающих молекулы у растворителя и в то же время не пропускающих небольшие молекулы растворенного вещества.

Односторонняя диффузия наблюдается и без мембран. Известно, что молекулы растворителя способны проникать в пространство между макромолекулами, когда еще не образовался раствор, а макромолекулы не всегда могут проникать в объем растворителя.

2.3. Диффузия и осмотическое давление

Совместное рассмотрение явлений диффузии и осмоса позволяет вывести весьма важные уравнения. Возьмем систему, содержащую одинаковые по размеру частицы сферической формы. Система нахо-

дится в поле силы тяжести и на каждую частицу действует сила тяжести $f''_{\text{тяж}} = mg$, где m – масса частицы, g – ускорение силы тяжести. С учетом архимедовой силы следует записать более точное выражение

$$f'_{\text{тяж}} = mg \left(\frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}} \right)$$

где $d_{\text{ч}}$ – плотность вещества частицы, $d_{\text{ж}}$ – плотность среды.

Взяв слой системы на высоте h , где концентрация частиц n , найдем, что равнодействующая всех сил, влияющих на частицы в объеме 1 см^3 , будет

$$f_{\text{тяж}} = nmg \left(\frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}} \right)$$

Осмотическое давление этого же слоя по отношению к чистой дисперсионной среде определяется уравнением Вант-Гоффа. В слое на высоте $(h + dh)$ частичная концентрация – равна $(n - dn)$. Осмотическое давление слоя на высоте h по отношению к слою на высоте $(h + dh)$. Равно

$$d\Pi = k \cdot T \cdot dn.$$

На единицу объема приходится результирующая сила, вызванная осмотическим давлением

$$f_{\text{осм}} = \frac{d\Pi}{dh} = k \cdot T \cdot \frac{dn}{dh}$$

Считая систему равновесной, следует принять, что сумма всех сил равна нулю, т.е.

$$f_{\text{осм}} = -f_{\text{тяж}},$$

или

$$k \cdot T \cdot \frac{dn}{dh} + nm \left(\frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}} \right) = 0 \quad (2.8)$$

При равновесии должно быть равенство нулю всех потоков в каждой точке системы. В данном случае возникают два потока: диф-

фузионный вследствие различия концентраций в точках системы на разной высоте и седиментационный поток – оседание частиц под действием силы тяжести.

В соответствии с первым законом Фика для диффузионного потока

$$i_D = -D \frac{dn}{dh}$$

Седиментационный поток

$$i_c = nv$$

где v – скорость оседания каждой частицы.

В общем случае между силой $f_{тр}$, действующей на частицу, и скоростью равномерного движения существует зависимость

$$f_{тр} = Bv$$

где B – коэффициент сопротивления среды.

Для сферических частиц Стокс установил

$$B = 6\pi\eta r \quad (2.9)$$

где r – радиус частицы; η – вязкость среды.

Учитывая, что на частицу действует сила тяжести, получим с поправкой на архимедову силу

$$v = \frac{m}{B} g \left(\frac{d_{ч} - d_{ж}}{d_{ч}} \right)$$

Из условия равенства потока следует

$$D \frac{dn}{dh} + n \frac{m}{B} g \frac{d_{ч} - d_{ж}}{d_{ч}} = 0 \quad (2.10)$$

Сравнивая (2.10) с (2.8), получим

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (2.11)$$

Эту формулу впервые вывел А. Эйнштейн, и ее часто называют *формулой Эйнштейна*.

В более общем виде зависимость между коэффициентом диффузии, свойствами дисперсионной среды и характеристиками дисперсной фазы можно представить в виде

$$D = \frac{kT}{B} \quad (2.12)$$

Формула Эйнштейна позволяет установить величину частиц по данным диффузии и, наоборот, вычислить коэффициент диффузии, если размеры частиц известны. Для частиц, размеры которых менее коллоидных, формула Эйнштейна (2.11) не применима, так как в этом случае не выполняется уравнение Стокса.

2.4. Броуновское движение

Теория броуновского движения и результаты ее экспериментальной проверки занимают особое место в истории естествознания, так как именно с ее помощью удалось доказать реальность существования атомов и молекул.

Хотя к последней трети XIX в. молекулярно-атомистическая гипотеза широко привлекалась для объяснения макроскопических свойств систем, факт существования отдельных атомов и молекул и возможность определения их массы ставился под сомнение. Особенно скептическое отношение к молекулярной теории проявляла школа философов—«энергетиков», возглавляемая В. Оствальдом. Представители этой школы полагали, что атомы и молекулы являются удобной научной фикцией, вводимой для упрощения рассуждений и расчетов в физике и химии. Окончательный удар по этим воззрениям нанесла теория броуновского движения, получившая твердое экспериментальное обоснование.

Броуновское движение представляет собой хаотическое перемещение частиц микроскопических и коллоидных размеров. Впервые это явление наблюдал английский ботаник Р. Браун, по имени кото-

рого оно и названо. Браун рассматривал под микроскопом каплю, в которой были частицы пыльцы растений. Во второй половине XIX в. броуновское явление изучал французский ученый Л. Гуи. Он установил, что броуновское движение присуще и частицам неорганического происхождения. Интенсивность его возрастает с повышением температуры и оно не может быть объяснено сотрясениями системы или конвекционными токами в жидкости. В 1881 г. польский ученый Бодашевский обнаружил броуновское движение в газах.

В последней трети XIX в. бельгийский ученый Карбонель дал объяснение броуновскому движению, основанное на молекулярно-кинетической гипотезе. Карбонель считал, что броуновское движение является следствием ударов молекул о поверхность частицы; интенсивность его должна возрастать с уменьшением размеров частиц. В 1900 г. была предпринята попытка проверить формулу, даваемую молекулярно-кинетической теорией для движения газовых молекул

$$\frac{m\omega^2}{2} = \frac{3}{2}kT$$

где ω – скорость движения частицы.

Оказалось, что эта формула не применима для описания броуновского движения.

Теория броуновского движения, находящаяся в согласии с экспериментом, была разработана независимо друг от друга А. Эйнштейном и М. Смолуховским в 1905 – 1906 гг. Согласно этой теории, направление и скорость теплового движения частиц определяется их столкновениями с молекулами дисперсионной среды. Частица испытывает удары со всех сторон. Так как невозможно проследить за движением отдельной молекулы, то невозможно оценить силу и направление удара каждой молекулы. В подобных случаях пользуются статистическими методами.

Чем меньше частица, тем меньшее число молекул ударяется о ее поверхность. Это в свою очередь приводит к тому, что различия по числу и силе ударов с каждой стороны частицы становятся более значительными. Таким образом, у маленьких частиц среднее значение воздействия молекул с противоположных сторон различно, и частица в любой момент времени движется в ту сторону, с которой результи-

рующая величина ударов меньше. В следующее мгновение результирующий удар изменяет направление, из-за чего меняется направление движения частицы. Число таких изменений за 1 секунду исключительно велико.

Основные количественные соотношения были получены Эйнштейном в 1905 г. и Смолуховским в 1906 г. В 1908 г. Эйнштейн предложил упрощенный вывод уравнения, связывающего смещение частицы в броуновском движении с коэффициентом диффузии. Приводим этот вывод.

Пусть имеется коллоидная система, содержащая строго одинаковые частицы. Поместим систему в цилиндрическую трубу с площадью сечения S и разделим ее воображаемой плоскостью MN на две части (рис. 5). В левой части находится золь с частичной концентрацией дисперсной фазы c_1 , а справа c_2 . Предположим, что за время t средний путь, пройденный частицей, равен Δ . Введем еще одно дополнительное условие: частицы могут перемещаться лишь вдоль оси трубы налево или направо. Плоскостями 1–1 и 2–2, проходящими параллельно плоскости MN на расстоянии Δ от нее, выделим два одинаковых объема.

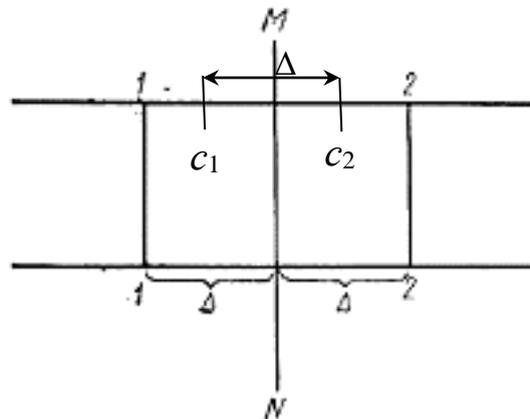


Рис. 5. Коллоидная система для вывода уравнения Эйнштейна-Смолуховского

В следствии хаотичного броуновского движения перенос любой частицы растворенного вещества равновероятен вправо и влево. Масса вещества, перенесенного за время t через воображаемую плоскость MN вправо, будет равна $i_1 = \frac{1}{2} c_1 \Delta S$, а влево $-i_1 = \frac{1}{2} c_2 \Delta S$. Очевидно, в результате обоих этих процессов количество вещества, продиффун-

дировавшее через плоскость MN слева направо, выразится уравнением

$$i = i_1 - i_2 = \frac{1}{2}c_1\Delta S - \frac{1}{2}c_2\Delta S = \frac{1}{2}\Delta(c_1 - c_2)S \quad (2.13)$$

Поскольку разность $(c_1 - c_2)$ невелика и равна dc , а среднее квадратичное смещение частицы можно приравнять dx , но как следует из рис. 5

$$\frac{(c_1 - c_2)}{\Delta} = -\frac{\partial c}{\partial x}$$

или

$$c_1 - c_2 = -\Delta \frac{\partial c}{\partial x}$$

Подставив данное равенство в уравнение (2.13), получим

$$i = -\frac{1}{2}\Delta^2 S \frac{\partial c}{\partial x}$$

Объединяя полученное уравнение и уравнение Фика, учитывая, что $i = -DtS \frac{\partial c}{\partial x}$ (где D – коэффициент диффузии), получим

$$D = \frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{t} \quad (2.14)$$

или

$$\Delta^2 = 2Dt$$

Заменим D его значением из уравнения Эйнштейна:

$$\Delta^2 = \frac{2kT}{B} t$$

Один из наиболее существенных недостатков приведенного вывода – неопределенность оценки минимального значения t , при котором формула еще может достаточно точно выполняться.

Изящный вывод уравнений (2.13) и (2.14) был предложен в 1908г. П. Ланжевеном. Приведем его. Пусть частица способна передвигаться только вдоль оси x . Между массой частицы m , скоростью ее движения $\frac{dx}{dt}$, ускорением $\frac{d^2x}{dt^2}$ и силой f , действующей на частицу, существует зависимость

$$f = m \frac{d^2x}{dt^2} + B \frac{dx}{dt} \quad (2.15)$$

где B – коэффициент сопротивления среды.

Проведем некоторые математические преобразования

$$\begin{aligned} \frac{dx^2}{dt} &= 2x \frac{dx}{dt}; & \frac{d^2x^2}{dt^2} &= 2 \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + 2x \frac{d^2x}{dt^2}; \\ \frac{dx}{dt} &= \frac{1}{2x} \frac{dx^2}{dt}; & \frac{d^2x}{dt^2} &= \frac{1}{2x} \frac{d^2x^2}{dt^2} - \frac{1}{x} \left(\frac{dx}{dt}\right)^2. \end{aligned}$$

С их учетом придадим уравнению (2.15) такую форму

$$f = \frac{m}{2x} \frac{d^2x^2}{dt^2} - \frac{m}{x} \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \frac{B}{2x} \frac{dx^2}{dt}$$

Усреднив для множества испытаний частицы, напишем

$$\bar{f} = \frac{m}{2x} \frac{d^2\bar{x}^2}{dt^2} - \frac{m}{x} \left(\frac{d\bar{x}}{dt}\right)^2 + \frac{B}{2x} \frac{d\bar{x}^2}{dt}$$

где \bar{x}^2 – средний квадрат смещения частицы; $\left(\frac{d\bar{x}}{dt}\right)$ – средняя скорость.

Произведение $\frac{m}{2} \left(\frac{d\bar{x}}{dt}\right)^2$ представляет собой среднюю кинетическую энергию частицы, которая, согласно молекулярно-кинетической теории, равна $1/2kT$ (нами было принято условие движения частиц только по одному координатному направлению). Учитывая, что на частицу не действуют никакие внешние силы (сила тяжести, электро-

статическое притяжение и пр.), следует принять $\bar{f} = 0$. Следовательно, но,

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 \bar{x}^2}{dt^2} - kT + \frac{B}{2} \frac{d\bar{x}^2}{dt} = 0 \quad (2.16)$$

Решение уравнения (2.16) таково:

$$\bar{x}^2 = \frac{2kT}{B} t - \frac{Km}{B} \left(1 - e^{-\frac{B}{m}t}\right), \quad (2.17)$$

где K – постоянная интегрирования.

Можно показать, что $K = \frac{2kT}{B}$, и окончательно получим

$$\bar{x}^2 = \frac{2kT}{B} t \left[1 - \frac{K}{Bt} \left(1 - e^{-\frac{B}{m}t}\right)\right], \quad (2.18)$$

Для достаточно больших промежутков времени (по сравнению с B/m)

$$\bar{x}^2 = \frac{2kT}{B} t, \quad (2.19)$$

где \bar{x}^2 – средний квадрат смещения частицы вдоль оси x за время t (\bar{x}^2 эквивалентен Δ^2 в уравнении (2.14)).

Расчеты показывают, что уравнение (2.19) для среднего квадрата смещения применимо, если время между измерениями смещения частицы превышает 10^{-7} с, т.е. практически всегда. Экспериментальная проверка теории броуновского движения была проведена Ж. Перреном и Т. Сведбергом. Перрен и его ученики Шодесег, Добровский, Бьеррум наблюдали в микроскоп за движением частиц гуммигута и растительной смолы (мастики). Выделив в поле зрения одну частичку известного радиуса, исследователи через равные промежутки времени определяли ее положение. Истинную траекторию движения частицы установить невозможно, поскольку она меняет направление движения с частотой порядка 10^{11} – 10^{12} раз в секунду. Экспериментаторы проводят измерения через несколько десятков секунд. Положение частицы через равные промежутки времени фиксируют в виде точки на коор-

динатной сетке (рис. 6). Стороны клетки на рисунке отвечают расстоянию $3 \cdot 10^{-4}$ см. Во избежание путаницы точки соединяют прямыми отрезками. Следует еще раз отметить, что эти отрезки не характеризуют истинную траекторию частицы, а представляют собой лишь усредненное смещение за выбранный промежуток времени.

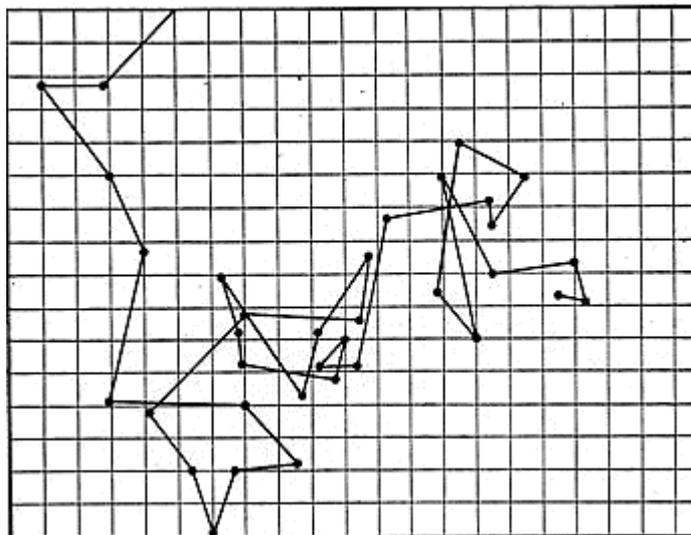


Рис. 6. Диаграмма броуновского движения

Так как формула (2.19) применима для одномерного броуновского движения, то отрезки, соединяющие точки на координатной сетке, проектируют на произвольно выбранную ось. В качестве таковой удобнее всего выбирать координатную ось. Затем находят среднее значение квадратов всех проекций \bar{x}^2 .

Оценив размеры частицы и определив вязкость среды, Перрен вычислил число Авогадро. Найденное им значение $6,03 \cdot 10^{23}$ достаточно близко к принятому в настоящее время значению $6,024 \cdot 10^{23}$.

Сведберг, работая с золем золота, получил N равное $6,2 \cdot 10^{23}$, а с дисперсией ртути – $5,9 \cdot 10^{23}$. Совпадение числа Авогадро, вычисленного на основании данных броуновского движения, с данными других методов и является доказательством справедливости молекулярно-кинетической теории.

Кроме теории поступательного броуновского движения, Эйнштейн разработал теорию вращательного броуновского движения. Последнее представляет собой хаотическое вращение частиц. Если при рассмотрении поступательного броуновского движения в первую

очередь оцениваются удары молекул перпендикулярно поверхности частиц, то при изучении вращательного броуновского движения большой интерес представляют касательные составляющие. Эти удары вызывают поворачивание частиц в пространстве. Повороты частиц в результате таких ударов столь же хаотичны, как и поступательные перемещения.

Вращательное броуновское – движение поддается математической обработке и, как показал Эйнштейн, описывается уравнением

$$\bar{\varphi}^2 = 2\theta t \quad (2.20)$$

где $\bar{\varphi}^2$ – средний квадрат углового смещения оси частицы за время t ; θ – по аналогии с поступательным броуновским движением называется *коэффициентом вращательной диффузии*. Для сферических частиц

$$\theta = \frac{kT}{8\pi\eta r^3} \quad (2.21)$$

В эти формулы входят те же величины, что и в формулу Эйнштейна для поступательного броуновского движения.

Формулу (2.20) можно вывести, используя тот же прием, что и при выводе уравнения поступательного броуновского движения.

Момент вращения M частицы, находящейся в вязкой среде, определяется уравнением

$$M = I \frac{d^2\varphi}{dt^2} + B \frac{d\varphi}{dt} \quad (2.22)$$

где I – момент инерции частицы; $\frac{d\varphi}{dt}$ – угловая скорость; $\frac{d^2\varphi}{dt^2}$ – угловое ускорение; B_φ – коэффициент сопротивления среды вращательному движению частицы.

Проведя преобразования, получим

$$M = \frac{I}{2\varphi} \frac{d^2\varphi^2}{dt^2} - \frac{I}{\varphi} \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 + \frac{B_\varphi}{2\varphi} \frac{d\varphi^2}{dt}$$

Усреднение для множества испытаний частицы дает

$$\bar{M} \cdot \bar{\varphi} = \frac{I}{2} \frac{d^2 \bar{\varphi}^2}{dt^2} - I \left(\frac{d\bar{\varphi}}{dt} \right)^2 + \frac{B_\varphi}{2} \frac{d\bar{\varphi}^2}{dt} \quad (2.23)$$

Среднее значение момента при отсутствии внешних сил равно нулю, а величина $\frac{1}{2} \frac{d^2 \bar{\varphi}^2}{dt^2} I \left(\frac{d\bar{\varphi}}{dt} \right)^2$ представляет собой среднее значение энергии вращательного движения, т.е., $\frac{1}{2} \frac{d^2 \bar{\varphi}^2}{dt^2} I \left(\frac{d\bar{\varphi}}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} kT$. Следовательно

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 \bar{\varphi}^2}{dt^2} - kT + \frac{B_\varphi}{2} \frac{d\bar{\varphi}^2}{dt} = 0 \quad (2.24)$$

Решение уравнения (2.24)

$$\bar{\varphi}^2 = \frac{2kT}{B_\varphi} t - \frac{CI}{B_\varphi} \left[1 - e^{-\frac{B_\varphi}{I} t} \right], \quad (2.25)$$

где C – постоянная интегрирования.

Для больших интервалов времени

$$\bar{\varphi}^2 = \frac{2kT}{B_\varphi} t \quad (2.26)$$

Коэффициент вязкого сопротивления среды при вращении сферических частиц, как показал Стокс, равен $8\pi\eta r^3$. Следовательно,

$$\bar{\varphi}^2 = 2\theta t = \frac{kT}{4\pi\eta r^3} t$$

Уравнение вращательного броуновского движения проверил Перрен на суспензиях мастики в растворе мочевины. Некоторые частицы суспензии, форма которых близка к сферической, имели дефекты, а к другим прилипли мельчайшие частички загрязнений. Перрен определял положение таких меток через равные промежутки вре-

мени. Вычислив средний квадрат угла поворота, он нашел: $N = 6,5 \cdot 10^{23}$. Идеи, использованные М. Смолуховским при создании теории броуновского движения, легли в основу разработанной им общей теории флуктуаций. Эта теория оказалась применимой и для описания отклонений от среднего значения числа частиц в выбранной части объема. Если взять очень маленький объем и через равные промежутки времени считать в нем частицы, а затем найти среднее значение квадратов разности двух соседних чисел частиц, то по этим данным можно определить число Авогадро.

А. Вестгрен, работая с золями золота, провел определение 7500 квадратов разностей чисел частиц и вычислил 50 значений числа Авогадро. Среднее из них $6,03 \cdot 10^{23}$.

2.5. Седиментационный анализ

В грубодисперсных системах с частицами, плотность которых значительно больше плотности среды, частицы оседают под действием силы тяжести намного быстрее, чем они смещаются в результате броуновского движения. Оседание частиц в поле тяготения, называемое *седиментацией*, используется для определения их размеров, фракционирования систем и для других целей. К сферическим частицам, как уже указывалось, применима формула Стокса (2.9):

$$f = 6\pi\eta\omega r.$$

Она связывает скорость равномерного движения частицы радиуса r с силой вязкого сопротивления среды f (величина η – вязкость среды). При оседании частиц под действием силы тяжести

$$f = f_{\text{тяж}} - f_{\text{А}},$$

где $f_{\text{тяж}}$ – вес частицы; $f_{\text{А}}$ – архимедова сила. Их находим по формулам

$$f_{\text{тяж}} = 4/3 \pi r^3 d_{\text{ч}} g; \quad f_{\text{А}} = 4/3 \pi r^3 d_{\text{ж}} g,$$

где $d_{\text{ч}}$ и $d_{\text{ж}}$ – соответственно плотности частицы и среды.

С учетом (2.9) получим

$$4/3 \pi r^3 (d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}) g = 6\pi\eta\omega r$$

$$\omega = \frac{9 r^2 (d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}})}{2 \eta} t \quad (2.27)$$

Часто пользуются такой формулой:

$$r = k \sqrt{\omega} \quad (2.28)$$

где $k = \left(\frac{2}{9} \frac{\eta}{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}} \right)^{1/2}$.

Эти формулы используются в седиментационном анализе. *Седиментационный* (или седиментометрический) анализ – метод, с помощью которого находят распределение частиц по размерам на основании измерений скорости их оседания.

Наиболее точный вариант седиментационного анализа – гравиметрический. Основной прибор, применяемый в этом методе, – весы, к которым подвешивается погружаемая в жидкость легкая чашка.

Исследуемый порошок вносят в жидкость. Суспензию тщательно перемешивают. Через некоторые промежутки времени определяют вес осадка на чашке. Зависимость веса осадка Q , на чашке от времени седиментации для суспензии, содержащей частицы только одного размера (такие системы называются *монодисперсными*), показана на рис. 7,а. В монодисперсной суспензии все частицы оседают с одинаковой скоростью, поэтому накопление осадка как функции времени оседания представляет собой прямую. Времени оседания последних частиц 10 отвечает на графике излом.

Седиментация суспензии, полученной из двух монодисперсных порошков, представлена на рис. 7,б.

Частицы каждой фракции оседают независимо. Оседаниям отвечают ломаные: 1 – для крупных частиц, 2 – для мелких. Вес осадка, измеряемый весами (ломаная 3), проявляется как результат сложения ломаных 1 и 2. С помощью несложных геометрических построений можно показать, что продолжение среднего отрезка суммарной ломаной 3 отсекает на оси ординат отрезок, равный весу фракции с более крупными частицами. Подобные же рассуждения применимы для случая оседания суспензии, состоящей из частиц трех размеров. Про-

должения отрезков суммарной ломаной отсекают на оси ординат отрезки Q_1, Q_2, Q_3 , отвечающие весу частиц фракций, полностью осевших за время t_1, t_2, t_3 (время, соответствующее излому) (рис. 7,в).

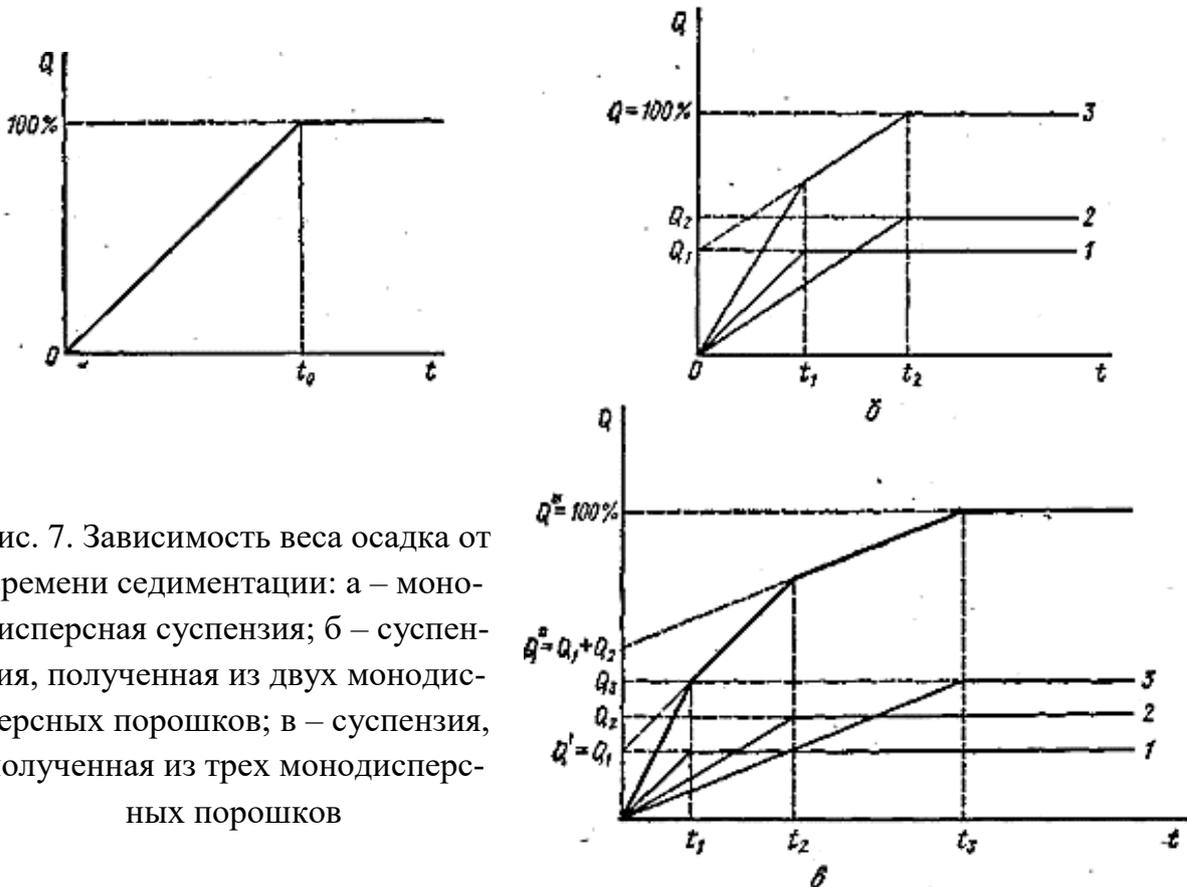


Рис. 7. Зависимость веса осадка от времени седиментации: а – монодисперсная суспензия; б – суспензия, полученная из двух монодисперсных порошков; в – суспензия, полученная из трех монодисперсных порошков

Переходя к суспензии, содержащей частицы очень многих размеров, получим кривую, называемую *седиментационной кривой*. Седиментационная кривая показана на рис. 8. Касательная, проведенная к седиментационной кривой, отсекает на оси ординат отрезок, отвечающий весу фракций, полностью осевших за время t (это время соответствует точке касания).

Пользуясь формулой (2.27) и учитывая, что скорость оседания связана с временем t соотношением $\omega = h/t$ (где h – высота столба жидкости над чашкой), можно рассчитать каков минимальный радиус частиц, полностью осевших за время t .

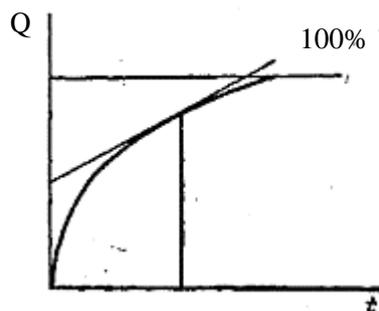


Рис. 8. Седиментационная кривая

Полученные данные используют для построения интегральной кривой распределения частиц по размерам (рис. 9). Для этого откладывают на оси ординат суммарное процентное содержание всех фракций – от самых крупных частиц до частиц данной фракции, а на оси абсцисс – радиус, соответствующий данной фракции (кривая 1). Возможен и другой способ построения интегральной кривой, отличающийся тем, что на оси ординат откладывают процентное содержание всех фракций – от самых маленьких частиц до частиц данной фракции (кривая 2).

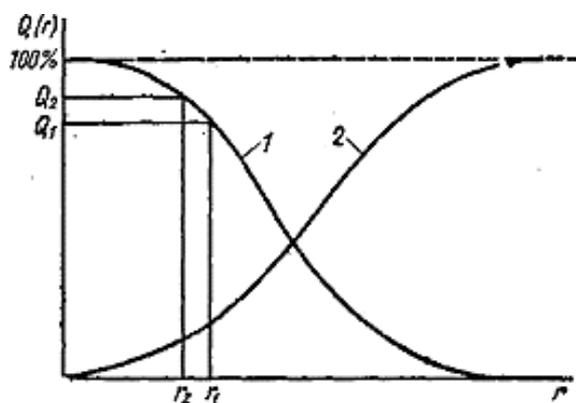


Рис. 9. Интегральная кривая распределения частиц по размерам

На основании интегральной кривой строят дифференциальную кривую распределения, характеризующую плотность распределения dQ/dr в зависимости от радиуса частиц. Дифференциальная кривая дает возможность установить относительное содержание частиц того или иного радиуса. Чаще всего дифференциальная кривая имеет максимум, который соответствует радиусу частиц, наиболее распространенных (по массе) в данной системе

2.6. Седиментация в центробежном поле

Скорость осаждения частиц можно повысить, если заменить седиментацию в поле силы тяжести центрифугированием. Таким путем удастся определить размеры коллоидных частиц и добиться оседания макромолекул. Если скорость движения частиц в радиальном направлении мала, что практически всегда достигается выбором угловой скорости центрифуги в зависимости от размеров частиц, то выполняется равенство

$$f_{\text{сопр}} = f_{\text{ц.ч}} - f_{\text{ц.ж}} \quad (2.29)$$

где $f_{\text{сопр}}$ – сила сопротивления среды при движении частицы; $f_{\text{ц.ч}}$ – центробежная сила, действующая на частицу; $f_{\text{ц.ж}}$ – центробежная сила, действующая на объем жидкости, вытесняемой частицей.

Сила $f_{\text{ц.ж}}$ при центрифугировании играет ту же роль, что и архимедова сила при седиментации. Направление ее противоположно направлению центробежной силы, действующей на частицу. Для частиц сферической формы все указанные силы находят по формулам

$$f_{\text{ц.ч}} = 4/3 \pi r^3 d_{\text{ч}} \omega^2 x; \quad f_{\text{ц.ж}} = 4/3 \pi r^3 d_{\text{ж}} \omega^2 x;$$

$$f_{\text{сопр}} = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt}$$

где $d_{\text{ч}}$ – плотность частицы; $d_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, в которой проводится центрифугирование; ω – угловая скорость ротора центрифуги; x – расстояние частицы от оси вращения; η – вязкость среды.

Силу $f_{\text{сопр}}$ определяют по формуле Стокса, в которой $\frac{dx}{dt}$ означает скорость линейного перемещения частицы в радиальном направлении.

Из трех приведенных формул следует

$$6\pi\eta r \frac{dx}{dt} = \frac{4}{3} \pi r^3 d_{\text{ч}} \omega^2 x - \frac{4}{3} \pi r^3 d_{\text{ж}} \omega^2 x \quad (2.30)$$

После преобразования получим

$$\frac{dx}{x} = \frac{2 \omega^2 (d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}) \omega^2}{9 \eta} dt \quad (2.31)$$

Интегрирование в пределах: время от 0 до t , расстояние от x_1 до x_2 – дает

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2 \omega^2 (d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}})}{9 \eta} r^2 t \quad (2.32)$$

Радиус сферической частицы, оседающей или всплывающей в центробежном поле, определяют по формуле

$$r = \sqrt{\left(\frac{2 \eta \ln x_2/x_1}{9 \omega^2 (d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}) t} \right)} \quad (2.33)$$

выведенной для случая применимости формулы Стокса. Если формула Стокса по каким-либо причинам не применима (частицы слишком малы или имеют несферическую форму), то зависимость силы сопротивления среды от скорости движения частицы $\frac{dx}{dt}$ выражают в общем виде

$$f_{\text{сопр}} = B \frac{dx}{dt}$$

Остальные силы определяют следующим образом:

$$f_{\text{ц.ч}} = m_{\text{ч}} \omega^2 x;$$

$$f_{\text{ч.ж.}} = \frac{m_{\text{ч}}}{d_{\text{ч}}} d_{\text{ж}} \omega^2 x$$

где $m_{\text{ч}}$ – масса частицы; $d_{\text{ч}}$ – ее плотность; $d_{\text{ж}}$ – плотность среды.

Уравнение движения частицы принимает вид

$$B \frac{dx}{dt} = m_{\text{ч}} \left(\frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}} \right) \omega^2 x \quad (2.34)$$

Сведберг показал, что уравнение (2.34) может быть использовано для определения молекулярных весов высокомолекулярных соединений. Для этого необходимо привлечь дополнительные соотношения. Введем новую величину – *коэффициент седиментации* s , представляющий собой отношение скорости линейного перемещения частицы в радиальном направлении к центробежному ускорению

$$s = \frac{dx}{dt} / \omega^2 x \quad (2.35)$$

С учетом (2.35) уравнение (2.34) перепишем следующим образом:

$$s = m_{\text{ч}} \left(\frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}} \right) B \quad (2.36)$$

Коэффициент сопротивления среды найдем из формулы Эйнштейна; получим

$$s = m_{\text{ч}} \left(\frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}} \right) \frac{D}{kT} \quad (2.37)$$

где D – коэффициент диффузии; k – константа Больцмана, T – температура.

В уравнении (2.37), если оно применяется для высокомолекулярных соединений, $m_{\text{ч}}$ – абсолютная масса одной макромолекулы. Так как масса одной молекулы $m_{\text{ч}}$ равна $\frac{M}{N}$ (где N – число Авогадро, M – молекулярный вес), то

$$s = M \left(\frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}} \right) \frac{D}{kT} \quad (2.38)$$

$$M = \frac{RT}{D \left(1 - \frac{d_{\text{ч}}}{d_{\text{ж}}} \right)} s \quad (2.39)$$

Уравнение (2.39) используется для определения молекулярных весов. Коэффициент седиментации белков обычно $10^{-13} - 10^{-12}$ с. В

честь Т.Сведберга коэффициент седиментации 10^{-13} с принят в качестве единицы и называется *сведберг*.

Первые приборы для определения молекулярного веса методом центрифугирования сконструировал Сведберг. На рис. 10 изображена схема такого прибора, называемого *ультрацентрифугой*. В ультрацентрифуге за оседанием макромолекул в центробежном поле наблюдают с помощью специальных оптических устройств.

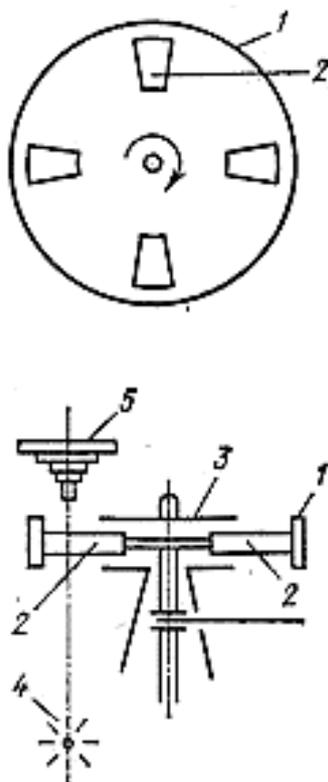


Рис. 10. Схема ультрацентрифуги:
1 – ротор; 2 – кюветы; 3 – корпус; 4 – источник света;
5 – регистрирующее оптическое устройство

Существуют два метода контроля концентрации раствора на разных расстояниях от оси вращения. В одном из них используют изменения показателя преломления в зависимости от изменения концентрации. В другом методе концентрацию определяют по оптической плотности растворов. Если изучаются растворы белков, то оптическую плотность определяют в ультрафиолетовой области; кюветы изготавливают из кварца. Чтобы предотвратить возникновение в кюветках конвекционных токов, центрифугу снабжают специальным холо-

дильным устройством. Помимо аналитических целей (определение молекулярных весов), ультрацентрифуги применяют в препаративной работе для фракционирования веществ с различным молекулярным весом.

2.7. Седиментационное равновесие

Выше рассмотрены два крайних случая поведения частиц дисперсной фазы в вязкой среде. В одном случае игнорировалось действие силы тяжести, в другом (при изучении седиментации) не принималось в расчет броуновское движение. При совместном протекании диффузии и седиментации в системе устанавливается равновесное распределение частиц по высоте, описываемое уравнением

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{M}{RT} \left(\frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}} \right) gh \quad (2.40)$$

где n_1 – концентрация частиц на высоте h от дна сосуда, в котором находится система; n_2 – то же, на уровне дна; $d_{\text{ч}}$ – плотности частиц; $d_{\text{ж}}$ – плотности среды; M – молекулярный вес в случае макромолекул и мицеллярный вес – в случае коллоидных частиц.

Уравнение (2.40) можно получить, если воспользоваться распределением Больцмана

$$\frac{n_i}{n} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{f} \quad (2.41)$$

где n_i – число частиц с энергией ε_i ; n – общее число частиц в системе; $f = \sum e^{-\varepsilon_i/kT}$ $f = \sum e^{-\varepsilon_i/kT}$ – сумма по состояниям.

В поле силы тяжести

$$\varepsilon_i = \varepsilon_0 + m_{\text{эф}}gh$$

где ε_0 – составляющая энергии, не зависящая от тяготения; h – высота над уровнем отсчета (над нулевым уровнем); $m_{\text{эф}}$ эффективная масса, определяемая по формуле

$$m_{\text{эф}} = m_{\text{ч}} \frac{d_{\text{ч}} - d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}}$$

в которую входят $m_{\text{ч}}$ – фактическая масса частиц, $d_{\text{ч}}$ – их плотность, $d_{\text{ж}}$ – плотность жидкости.

Уравнение (2.40) использовал Перрен для определения числа Авогадро. Он измерял число частиц в суспензии гуммигута на разных уровнях.

А. Вестгрен провел тщательные измерения на зольях золота и получил значение числа Авогадро с очень высокой точностью.

Из уравнения (2.40) можно получить характеристику устойчивости золь к действию силы тяжести на частицы дисперсной фазы. Устойчивость систем к оседанию называется кинетической устойчивостью. В качестве меры кинетической устойчивости принимается гипсометрическая высота. Гипсометрической высотой называется такая высота системы, при поднятии на которую концентрация частиц уменьшается в два раза. В соответствии с этим определением гипсометрическую высоту находят по формуле

$$h_{1/2} = \frac{\ln 2 \cdot RT}{g \left(1 - \frac{d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}}\right) M} \quad (2.42)$$

Уравнение (2.42) принципиально применимо ко всем системам, включая растворы высокомолекулярных соединений. Однако его практическое применение для определения молекулярных весов почти исключено. Это связано с двумя причинами. Во-первых, гипсометрическая высота растворов весьма значительна, что требует большого расхода исследуемых веществ; во-вторых, равновесие в системе устанавливается очень медленно и легко нарушается конвекционными токами и при сотрясениях. Эти причины побудили экспериментаторов обратиться к изучению седиментационного равновесия в центробежном поле. При достижении равновесия в таком случае можно воспользоваться следующим уравнением для определения молекулярного веса:

$$M = \frac{2RT \ln c_1/c_2}{\left(1 - d_{\text{ж}}/d_{\text{ч}}\right) \omega^2 (x_1^2 - x_2^2)} \quad (2.43)$$

где c_1 и c_2 – концентрации вещества на расстояниях x_1 и x_2 от оси вращения.

Уравнение (2.43) получается из распределения Больцмана при условии, что потенциальная энергия частицы в центробежном поле ε_i равна

$$\varepsilon_i = \varepsilon^0 - m_{\text{эф}} \frac{\omega^2 x^2}{2}$$

В последнее время разработан метод центрифугирования в градиенте плотности, с успехом использованный для разделения нуклеиновых кислот. По этому методу центрифугируют смешанный раствор высокомолекулярного и низкомолекулярного веществ. При больших угловых скоростях вследствие седиментации низкомолекулярного вещества на разных уровнях устанавливаются различные плотности раствора. Если молекулы высокомолекулярного соединения находятся в точках с плотностью раствора, большей их собственной плотности, то они перемещаются к оси вращения. В том же случае, когда они находятся в точках, где плотность раствора меньше их собственной, они перемещаются к периферии. В итоге макромолекулы накапливаются в узкой области, где плотность раствора равна плотности высокомолекулярного вещества.

3. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Роль поверхностных явлений в дисперсных системах исключительно велика. Многие специфические свойства дисперсных систем объясняются их огромной удельной поверхностью, благодаря которой факторы, связанные с гетерогенностью; приобретают большое значение.

3.1. Межфазовая граница

Если соприкасаются между собой две фазы, то образующаяся граница обладает особыми свойствами. Ее можно представить в виде математической поверхности, отделяющей резко одну фазу от другой. Такие представления о границе раздела фаз часто используются для решения ряда задач, а геометрическая поверхность, рассматриваемая как условная граница между фазами, называется *разделяющей поверхностью*. Часто границу между фазами рассматривают – как промежуточный слой, имеющий определенную, хотя и очень малую, толщину. Такой слой, который можно считать своеобразной фазой, называется *поверхностным слоем*. Особые свойства границы раздела фаз связаны с тем, что энергетические характеристики молекул на поверхности и в объеме фаз различны.

Для оценки степени этого различия рассмотрим границу раздела жидкость – пар. Примем концентрацию молекул в газовой фазе неизмеримо меньше концентрации частиц в жидкости. Пусть энергия взаимодействия пары молекул в жидкости равна U . Она не зависит от того, находятся ли молекулы на поверхности жидкости или в ее объеме, взаимодействует ли данная молекула с одной или несколькими соседними молекулами.

Обозначим через z_1 и z_2 числа соседних молекул на поверхности и в объеме жидкости. Расстояние между молекулами в жидкости r . Число молекул жидкости, приходящихся на единицу площади поверхности, можно приблизительно принять $n_1 \sim \frac{1}{r^2}$. В единице объема содержится n_2 молекул, которое также приближенно выразим $n_2 = \frac{1}{r^3}$.

Избыток энергии, приходящийся на 1 см^2 поверхности, W_1 есть разность потенциальной энергии n_1 молекул на поверхности (каждая из них находится в окружении z_1 соседних молекул) и потенциальной

энергии того же числа молекул, но уже в объеме жидкости (каждая из них имеет z_2 соседних молекул). Приблизенно этот избыток энергии можно оценить по формуле

$$W_1 = \frac{1}{2} U (z_2 - z_1) n_1 = \frac{1}{2} U (z_2 - z_1) \frac{1}{r^2} \quad (3.1)$$

Коэффициент $\frac{1}{2}$ означает, что учитывается энергия взаимодействия, приходящаяся на одну молекулу из пары. Энергия взаимодействия, отнесенная к 1 см^3 жидкости приблизительно оценивается так:

$$W_2 = \frac{1}{2} U z_2 n_2 = \frac{1}{2} U z_2 \frac{1}{r^3} \quad (3.2)$$

Энергия W_2 равна скрытой теплоте испарения жидкости. Учитывая, что $z_2 \gg z_1$ из (3.1) и (3.2) получаем

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{\frac{1}{2} U z_2 \frac{1}{r^2}}{\frac{1}{2} U z_2 \frac{1}{r^3}} = r \quad (3.3)$$

Ниже будет показано, что избыток энергии, приходящийся на 1 см^2 поверхности, равен *поверхностному натяжению жидкости*. Следовательно, отношение поверхностного натяжения к скрытой теплоте испарения 1 см^3 жидкости приблизительно равно размерам молекул жидкости. Для воды $W_1 = 10^{-3} \text{ Н/см}$ и $W_2 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Дж/см}^3$, а $W_1 / W_2 = 5 \cdot 10^{-9} \text{ см}$. Эта величина близка к молекулярным размерам, вычисленным другим способом, например, следующим. Объем одной молекулы воды $1 / (18 \cdot 6 \cdot 10^{23}) = 100 \cdot 10^{-27} \text{ см}^3$, а ее линейный размер – 10^{-9} см .

При выводе (3.3) предполагалось, что взаимодействие молекул жидкости с молекулами газовой фазы очень мало и им можно пренебречь. Повышение давления усиливает взаимодействие молекул на поверхности с молекулами в газовой фазе, что должно уменьшить избыток энергии молекул на поверхности. Опыт подтверждает это предположение: с повышением давления поверхностное натяжение уменьшается.

3.2. Поверхностное натяжение жидкостей на границе с газом

Выше рассмотрена качественная характеристика энергетических свойств границы раздела жидкость – газ. Теперь рассмотрим некоторые термодинамические соотношения, используемые для определения поверхностного натяжения. Если состав равновесных фаз постоянен, то частная производная изохорно-изотермического потенциала по площади раздела фаз при постоянных температуре и давлении представляет собой *поверхностное натяжение* σ . Его можно также определить как частную производную изобарно-изотермического потенциала, внутренней энергии и энтальпии по площади поверхности раздела фаз. В соответствии с этим

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial O}\right)_{V_i T_i c_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial O}\right)_{P_i T_i c_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial O}\right)_{V_i S_i c_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial O}\right)_{P_i S_i c_i} \quad (3.4)$$

где G – изобарно-изотермический потенциал; F – изохорно-изотермический потенциал; H – энтальпия; U – внутренняя энергия; S – энтропия, T – абсолютная температура; P – давление; V – объем; c_i – концентрации веществ в фазах; O – площадь поверхности раздела фаз.

Все функции и параметры относятся к системе в целом.

Из данного определения поверхностного натяжения следует, что при постоянных соответствующих параметрах и концентрациях

$$\sigma dO = -\delta A_{\text{равн}}, \quad \sigma = -\frac{\delta A_{\text{равн}}}{\partial O} \quad (3.5)$$

Таким образом, поверхностное натяжение численно равно работе равновесного процесса по созданию поверхности раздела фаз, отнесенной к единице площади этой поверхности и взятой со знаком минус.

Уравнения (3.5) лежат в основе ряда методов экспериментального изучения поверхностного натяжения. Их сущность можно понять, ознакомившись с модельными экспериментами Дюпре. Эксперименты Дюпре заключаются в следующем (рис. 11). На проволочную рамку A помещают прикрепленный к петелькам B и K проволочный барьер

ер С. Петельки позволяют барьеру перемещаться вдоль рамки. Между барьером и рамкой находится тонкая пленка жидкости.

Под действием поверхностного натяжения пленка стремится сократить свою поверхность и поднять рамку вверх. Сокращение пленки можно предотвратить, подвесив к барьеру груз P , уравновешивающий поверхностное натяжение. Если увеличить груз P на очень малую величину dP , то барьер опустится вниз, пройдя некоторый путь dh . Это увеличит площадь пленки на $2bdh$ (коэффициент 2 означает, что пленка двусторонняя). Работа, совершаемая при перемещении груза

$$dA = Pdh$$

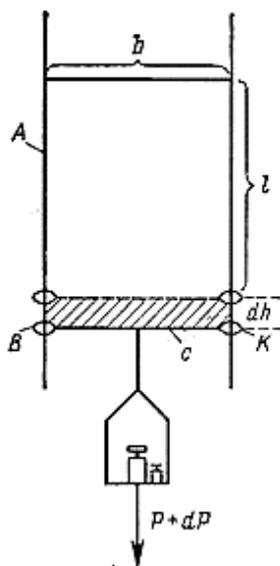


Рис. 11. Схема эксперимента Дюпре

Эта же работа по абсолютной величине

$$dA = 2\sigma bdh$$

Следовательно,

$$\sigma = -\frac{P}{2b} \quad (3.6)$$

Если заменить плоскую двустороннюю пленку цилиндрической, а проволочный барьер – кольцом радиуса r , то

$$\sigma = -\frac{P}{4\pi r} \quad (3.7)$$

Метод, основанный на определении поверхностного натяжения по силе, вызывающей удлинение цилиндрической пленки вплоть до ее разрыва, был предложен Бернули. Сила отрыва кольца по этому методу измеряется с помощью крутильных весов. Вследствие того, что пленка жидкости не имеет строго цилиндрической формы, а кольцо не идеально смачивается жидкостью, точность таких измерений не высока.

В другой серии методов определения поверхностного натяжения используется формула

$$\sigma = -\frac{(P' - P'')}{\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)} \quad (3.8)$$

где P' и P'' – давления в двух граничащих фазах; r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны граничной поверхности.

В случае сферической поверхности границы между фазами.

$$\sigma = \frac{(P' - P'')r}{2} = \frac{r\Delta P}{2} \quad (3.9)$$

В формуле (3.9) r – радиус сферической поверхности ($r_1 = r_2 = r$).

Формулу (3.8) можно вывести следующим образом. В двухфазной системе, находящейся при постоянном объеме и постоянной температуре, равновесная работа равна убыли изохорного потенциала

$$dA = -dF.$$

Считая, что концентрации веществ в фазах остаются неизменными и система совершает только механическую работу расширения и работу по созданию новой поверхности раздела между фазами, получим (имея в виду, что V' и V'' – объемы фаз; $V + V'' = V$)

$$dF = -P'dV - P''dV'' + \sigma dO$$

где O – по-прежнему площадь поверхности раздела фаз.

При равновесии $dF = 0$. Следовательно,

$$(P' - P'')dV + \sigma dO = 0 \quad \sigma = (P' - P'') \frac{dV}{dO} \quad (3.10)$$

В общем случае

$$\frac{dO}{dV} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$

Формула (3.9) дает возможность вычислить коэффициент поверхностного натяжения по поднятию жидкости в капиллярах. Метод капиллярного поднятия дает наиболее точные результаты. Трудности, связанные с ним, объясняются несовершенством известных методов изготовления капилляров. Нередко для нахождения одной подходящей трубки экспериментатор вынужден проверить несколько десятков метров капилляров. Часто пользуются модификацией этого метода; к одной из фаз прилагают такое избыточное давление, при котором не наблюдается изменения уровня жидкости в капилляре по сравнению с уровнем на плоской границе раздела фаз.

Еще одним методом, широко применяемым для определения коэффициента поверхностного натяжения и основанным на использовании соотношения (3.9), является метод максимального давления газа в пузырьке. В этом методе измеряется давление газа в капилляре, опущенном в испытуемую жидкость, в момент отрыва от капилляра, выдуваемого пузырька. Описание методов капиллярного поднятия и максимального давления газа в пузырьке можно найти в руководствах к практическим занятиям по коллоидной химии.

Из других употребительных методов, основанных на использовании формулы (3.8), укажем на метод висящей капли, метод лежащей капли. Формы равновесных висящих и лежащих капель показаны на рис. 12 и 13. Геометрические размеры капель, используемые для вычисления поверхностного натяжения:

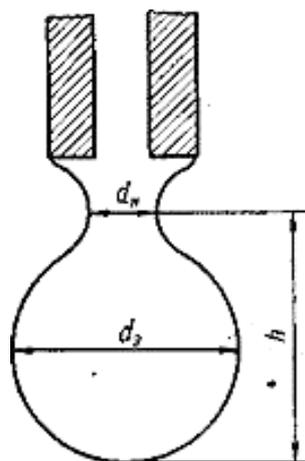


Рис. 12. Определение коэффициента поверхностного натяжения методом висющей капли: d_2 – экваториальный диаметр; d_n – наименьший диаметр; h – расстояние от сечения с максимальным диаметром до полюса капли

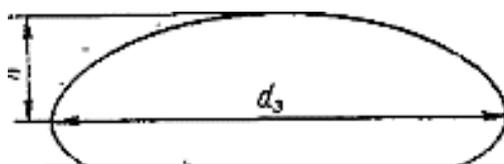


Рис. 13. Определение коэффициента поверхностного натяжения методом лежащей капли

Существуют специальные таблицы, позволяющие вычислять коэффициент поверхностного натяжения по результатам измерения геометрических размеров равновесных капель.

Рассмотренные выше методы определения коэффициента поверхностного натяжения относятся к категории статических методов. Их объединяет возможность проведения таких измерений, при которых образование новой поверхности раздела фаз происходит настолько медленно, что условия измерений с достаточно хорошим приближением можно считать равновесным. В отношении методов капиллярного поднятия и измерения геометрических размеров покоящихся капель это утверждение очевидно. Что же касается метода отрыва кольца или метода максимального давления пузырька, то к статическим условиям можно приблизиться, если очень медленно выдавливать пузырек или вытягивать из жидкости кольцо (иногда в литературе эти методы называют квазистатическими),

Методы, в которых равновесное состояние границы раздела фаз принципиально не может быть достигнуто, называются *динамическими*. К ним относится, например, метод вибрирующей струи. По этому методу исследуемая жидкость выдавливается из трубки эллиптического сечения. В зависимости от коэффициента поверхностного натяжения изменяется поперечное сечение струи на различных расстояниях от отверстия, причем происходит чередование «узлов» и «пучностей». Измерив расстояние между ними, можно рассчитать коэффициент поверхностного натяжения.

Определение коэффициента поверхностного натяжения чистых жидкостей статическими и динамическими методами дает почти совпадающие результаты. В случае растворов наблюдается значительное расхождение данных, полученных разными методами.

Межфазное натяжение на границе жидкость–жидкость. Для определения коэффициента межфазного натяжения на границе жидкость–жидкость применима та же экспериментальная техника, что и для границы жидкость–газ. На рис. 14 показана схема установки для измерения коэффициента межфазного натяжения методом максимального давления. Жидкость *A* наливают в трубку, один конец которой погружен в жидкость *B*. Минимальная высота жидкости *A* в трубке, при которой отрываются капли, соответствуют определенному межфазному натяжению. Работами ряда исследователей было показано, что метод капиллярного поднятия и методы покоящихся капель также дают точные результаты.

Изучая межфазное натяжение между двумя жидкостями, приходится учитывать их взаимную растворимость, так как чаще всего приходится измерять межфазное натяжение взаимно насыщенных растворов.

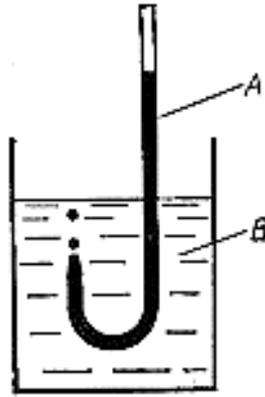


Рис. 14. Схема измерения коэффициента межфазного натяжения методом максимального давления

Результаты экспериментальных измерений межфазного натяжения были обобщены Г.Н. Антоновым в виде приближенного правила: *коэффициент межфазного натяжения на границе двух жидкостей равен разности коэффициентов поверхностных натяжений их взаимно насыщенных растворов.*

3.3. Растекание

Возьмем две взаимно нерастворимые жидкости A и B . Пусть под жидкостью A , имеющей большее поверхностное натяжение, подразумевается вода. Другую жидкость с меньшим поверхностным натяжением будем называть маслом. Нанесем на поверхность воды достаточно большую каплю масла (при этом условии можно пренебречь влиянием кривизны у краев капли). Обозначим σ_{AB} – коэффициент межфазного натяжения между жидкостями, σ_A – коэффициент поверхностного натяжения воды на границе с воздухом, σ_B – коэффициент поверхностного натяжения масла на границе с воздухом.

Рассмотрим поведение системы, состоящей из воды с нанесенной на нее каплей масла и воздуха, при постоянном давлении и постоянной температуре. Если в ней протекает самопроизвольный процесс, то, как известно из курса термодинамики, он должен сопровождаться уменьшением изобарного потенциала. При $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$

$$dG = \sum \sigma_i dO_i \quad (3.11)$$

т.е. изменение изобарного потенциала системы равно сумме произведений соответствующего коэффициента поверхностного или межфазного на границе жидкость–жидкость натяжения на изменение площади контакта между фазами. Если поверхность раздела вода–масло увеличится на dO , то настолько же увеличится граница раздела масло–воздух и уменьшится вода–воздух. Поэтому

$$dG = \sigma_{AB}dO + \sigma_B dO - \sigma_A dO,$$

или

$$dG = (\sigma_{AB} + \sigma_B - \sigma_A)dO.$$

Для случая самопроизвольного процесса увеличения поверхности контакта вода–масло ($dG < 0$, $dO > 0$) получим

$$\sigma_{AB} + \sigma_B - \sigma_A < 0 \quad (3.12)$$

Самопроизвольное увеличение площади границы масло–вода называется *растеканием*. Соотношение между σ_{AB} , σ_A , σ_B , характеризующее возможность такого процесса, называется критерием растекания (по Гаркинсу) S . Растекание возможно, если

$$S = \sigma_A - \sigma_{AB} - \sigma_B \quad (3.13)$$

Хорошо растекаются на поверхности воды высшие спирты R–ОН, органические кислоты R–COOH и их соли R–COOMe, амины R–NH₂ а, сульфокислоты R–SO₃H (R–углеводородный радикал).

Не растекаются на воде вазелиновое и машинное масла. Эти жидкости сохраняют размер и форму капли неизменными. Конечный результат растекания – образование очень тонких слоев на поверхности воды.

3.4. Адгезия и когезия

Возьмем цилиндры, в одном из которых находится вода, в другом – вода и масло (рис. 15).

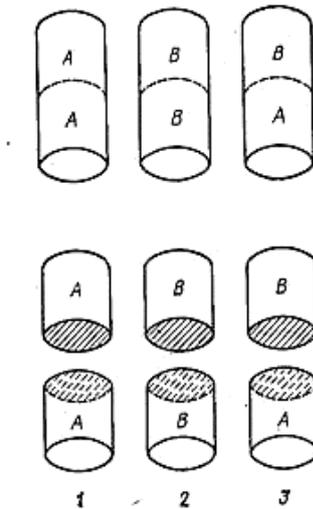


Рис. 15. Определение когезии для воды (1) и масла (2) и адгезии (3)

Примем для простоты площадь сечения каждого цилиндра 1 см^2 . Разрежем цилиндр с водой на две части, в результате чего получим 2 см^2 поверхности раздела вода–воздух. Затраченная работа будет израсходована на преодоление сил сцепления между молекулами воды. *Работу, затрачиваемую на преодоление сил сцепления между молекулами однородной жидкости и приводящую к возникновению двух новых поверхностей раздела фаз жидкость–газ с площадью каждой из них 1 см^2 , называют работой когезии.* Работа когезии для воды и для масла равна соответственно

$$\begin{aligned} A'c &= 2\sigma A \\ A''c &= 2\sigma B \end{aligned} \quad (3.14)$$

Если же теперь разрежем цилиндр с маслом и водой по поверхности раздела жидкостей, то создание новой поверхности раздела фаз будет сопровождаться преодолением сил сцепления между разными молекулами. Назовем *работу, затрачиваемую на преодоление сил сцепления между молекулами двух различных жидкостей и приводящую к появлению 1 см^2 поверхности с воздухом каждой из них, работой адгезии.* Работа адгезии равна

$$Aa = \sigma A + \sigma B - \sigma AB \quad (3.15)$$

Нетрудно показать, что между работами когезии и адгезии и критерием растекания существует простая зависимость

$$S = Aa - A''c = \sigma A - \sigma B - \sigma AB \quad (3.16)$$

Уравнение (3.16) показывает, что растекание возможно в тех случаях, когда энергия взаимодействия молекул масла друг с другом меньше энергии взаимодействия молекул масла с молекулами воды.

Адгезия и когезия играют большую роль во многих технологических операциях и в ряде биологических процессов. Например, при склеивании материалов требуется, чтобы клей обладал высокой работой адгезии. В последнее время показано, что имеются различия по адгезионной способности нормальных и раковых клеток. Велика роль адгезионных процессов при тромбообразовании.

3.5. Мономолекулярные слои

Выше указывалось, что растекание приводит к образованию очень тонких слоев масла на поверхности воды. Это явление было известно очень давно, им интересовался еще в XVIII в. Б. Франклин. В 1890 г. А. Покельс предложила для исследования слоев на поверхности воды метод, который можно считать двумерной аналогией поршня. Покельс наносила на поверхность воды каплю масла и образующийся слой сжимала парафинированным бумажным барьером, передвигаемым по водной поверхности. Пользуясь этим методом, Рэлей через несколько лет после работ Покельс показал, что толщина слоя масла достигает величины, соответствующей размерам отдельных молекул. Слои, толщина которых не превышает размеров отдельных молекул, получили название *мономолекулярных слоев*, или *монослоев*.

В 1917 г. И. Ленгмюр начал обстоятельные исследования мономолекулярных слоев с помощью специально сконструированного прибора, который называют поверхностными весами Ленгмюра. Их устройство показано на рис. 16 они состоят из следующих частей: кювета, в которую помещается жидкость, служащая подложкой для монослоя (в качестве подложки используют обычно воду и водные растворы); перемещаемый барьер; динамометрическое устройство; поплавки.

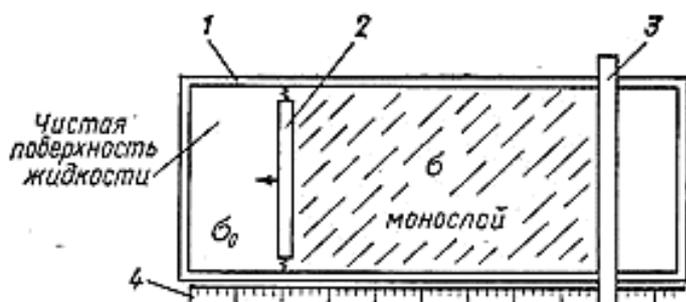


Рис. 16. Схема весов Ленгмюра:

1 – кювета; 2 – поплавок; 3 – барьер; 4 – линейка для измерения площади монослоя (динамометрическое устройство для измерения силы, действующей на поплавок, не показано)

Кювету изготавливают из органического стекла, нержавеющей стали, в последнее время из фторопласта. Верхнюю часть кюветы тщательно шлифуют и в случае применения металлических или стеклянных кювет парафинируют. Парафинирование предотвращает смазывание верхней части стенок кюветы. Перемещаемый барьер представляет собой парафинированную пластинку, передвигаемую по поверхности жидкости и опирающуюся на шлифованные торцы кюветы. В качестве динамометрического устройства вначале использовали весы, нагружаемые для баланса разновесами. Н. Адам предложил для измерения силы, действующей на поплавок, торсионный динамометр.

При исследовании мономолекулярных слоев перемещаемый барьер устанавливают поперек кюветы так, чтобы он разделил поверхность жидкости на две части. На часть, примыкающую к поплавку, наносят раствор исследуемого вещества. Обычно для растворения вещества, образующего монослой, используют летучие углеводороды, к которым для улучшения растекания добавляют небольшое количество спирта (чаще всего бутилового или пропилового). Чтобы монослой не проникал за поплавок, Ленгмюр между стенками кюветы и поплавком применил воздушное дутье. Затем стали применять платиновые волоски, перегораживающие поверхность между стенками кюветы и поплавком, а в последнее время поверхность между стенками и поплавком перегораживают хлопчатобумажными нитями, смазанными вазелином.

После испарения летучего растворителя остается монослой нерастворимого вещества, который сжимают перемещаемым барьером.

По мере сжатия монослоя увеличивается сила, действующая с его стороны на поплавки, располагаемый между монослоем и чистой поверхностью жидкости. Эту силу, отнесенную к единице длины поплавок, называют *поверхностным давлением*. Оно равно разности поверхностных натяжений на границах раздела вода–воздух и монослой–воздух.

Работа перемещения поплавок на расстояние dx под действием поверхностного давления Π при длине поплавок l будет равна

$$dA = \Pi \cdot l \cdot dx.$$

Перемещение поплавок на то же расстояние dx уменьшит площадь поверхности чистой жидкости на $l dx$; на эту же величину увеличится площадь монослоя. Если коэффициенты поверхностного натяжения чистой жидкости и монослоя соответственно равны σ_0 и σ , то в соответствии с определением

$$dA = (\sigma_0 - \sigma) l \cdot dx$$

Следовательно,

$$\sigma_0 - \sigma = \Pi \tag{3.17}$$

Приборы, в которых поверхностное давление оценивается прямым измерением поверхностного натяжения монослоя в зависимости от его площади, называются *вертикальными поверхностными весами* (весы Ленгмюра называют горизонтальными пленочными весами). Схема вертикальных поверхностных весов показана на рис. 17.

Поверхностное натяжение в этом приборе оценивается по силе втягивания в жидкость вертикально подвешенной стеклянной или платиновой пластины (метод Вильгельми).

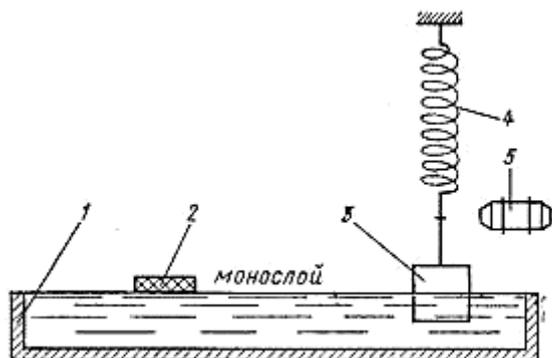


Рис. 17. Вертикальные поверхностные весы:

1 – кювета; 2 – барьер; 3 – стеклянная пластина; 4 – пружинный динамометр;
5 – отсчетный микроскоп

Поверхностное натяжение в этом приборе оценивается по силе втягивания в жидкость вертикально подвешенной стеклянной или платиновой пластины (метод Вильгельма)

Если пластина имеет ширину b и толщину m , то сила втягивания равна

$$f = 2\sigma(b + m),$$

при погружении пластины в жидкость необходимо вводить поправку на архимедову силу. Зависимость поверхностного давления от площади, занимаемой молекулой кислоты показана на рис. 18.

Кривая 1 относится к пальмитиновой кислоте ($C_{15}H_{31}OON$), обладающей большим молекулярным весом. Эта кислота из-за сильного взаимодействия между углеводородными радикалами при обычной температуре образует только конденсированные пленки. Если такой пленке предоставлена достаточно большая поверхность, то на остальной поверхности жидкости, не занятой пленкой, находится двухмерный газ, но давление его настолько мало, что его трудно измерить. При достаточном сжатии подобных пленок, наблюдается внезапное резкое возрастание давления, отвечающее тому, что вся поверхность покрывается конденсированной пленкой. Дальнейшее сжатие пленки приводит к ее разрушению аналогично разрушению пленки из миристиновой кислоты.

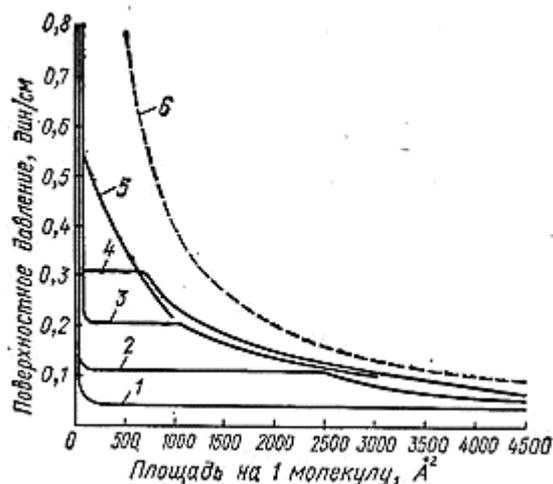


Рис. 18. Зависимость поверхностного давления от площади, приходящейся на одну молекулу в монослое: изотермы для 1 – пальмитиновой кислоты (12°C); 2 – пентадециловой кислоты ($14,5^{\circ}\text{C}$); 3 – миристиновой кислоты ($14,5^{\circ}\text{C}$); 4 – тридециловой кислоты ($14,5^{\circ}\text{C}$); 5 – лауриновой кислоты ($14 - 16^{\circ}\text{C}$); 6 – кривая ПО – 0°C

Кривая 3 была получена для миристиновой кислоты ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{OON}$), которая способна давать и газообразные и конденсированные пленки. В этом случае после достижения известной степени сжатия пленки (определенной площади, приходящейся на одну молекулу) давление перестает увеличиваться, и кривая на некотором участке идет параллельно оси абсцисс. Наличие этого участка, двухмерного газа аналогично подобному участку на изотерме pV для реального трехмерного газа, указывает на конденсацию и отвечает наличию равновесия между двумя поверхностными фазами: газообразной пленкой и островками конденсированной пленки.

Кривая 5 относится к лауриновой кислоте ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{OON}$), которая, благодаря сравнительно короткому углеводородному радикалу, образует только газообразные поверхностные пленки. Как можно видеть, эта изотерма по своей форме напоминает изотерму при $pV = \text{const}$ для идеального трехмерного газа.

При значительных расстояниях между молекулами, чему соответствует большая площадь монослоя, приходящаяся на одну молекулу, можно воспользоваться следующим уравнением состояния монослоя (кривая б):

$$PO = nRT \quad (3.18)$$

где O – площадь монослоя, на которую нанесено n молей вещества; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Уравнение (3.18) называют *уравнением состояния поверхностного газа* по аналогии с уравнением состояния идеального газа

$$pV = nRT$$

Е. Мишук и Ф. Эйрих по данным зависимости поверхностного давления от площади монослоя с высокой точностью определили молекулярный вес яичного альбумина, нанесенного на раствор карбоната аммония.

Уменьшение площади, занимаемой одним молем вещества в монослое, приводит к отклонениям от состояния идеального двумерного газа. При высоком поверхностном давлении монослой напоминает реальный объемный газ, подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса. Дальнейшее повышение давления вызывает конденсацию двумерного газа. Конденсация протекает при постоянном поверхностном давлении. Поверхностное давление двумерного насыщенного пара зависит от температуры. При $14,5^\circ\text{C}$ (в Н/см): тридециловая кислота – $3 \cdot 10^{-6}$; миристиновая кислота – $19 \cdot 10^{-7}$; пальмитиновая кислота – $4 \cdot 10^{-7}$; гексадециловый спирт – $2 \cdot 10^{-7}$. С повышением длины углеводородной цепи давление насыщенного пара снижается.

Из-за конденсации двумерного газа образуются твердообразные и жидкообразные монослои. Такие названия даются по аналогии с твердым и жидким агрегатным состоянием веществ. Двумерные жидкости отличаются малой сжимаемостью, а твердообразные монослои имеют модуль упругости.

При конденсации монослоев может наблюдаться состояние, не имеющее аналогии у трехмерных систем. Это состояние называется жидко-расширенным. Для жидко-расширенного состояния Ленгмюр предложил уравнение

$$(P - P_0)(O - O_0) = RT \quad (3.19)$$

где P_0 и O_0 – константы.

Проведя серию тщательно выполненных экспериментов, Гаркинс установил, что ни O_0 , ни P_0 нельзя считать постоянными.

Было предложено несколько гипотез для объяснения жидко-расширенного состояния. Согласно одной из них, при сжатии монослоя происходит не только сближение молекул, но и изменение их положения на поверхности. На рис. 19,а схематически показано, что низкому поверхностному давлению отвечает расположение молекул плашмя. При сближении молекул образуются островки конденсации (рис. 19,б), причем некоторые мономолекулы по-прежнему будут располагаться плашмя. Дальнейшее повышение давления вызовет поднятие углеводородных «хвостов» молекул. Именно этим и объясняется жидко-расширенное состояние. При более высоком давлении упорядочивается расположение молекул в монослое (рис. 19,в).

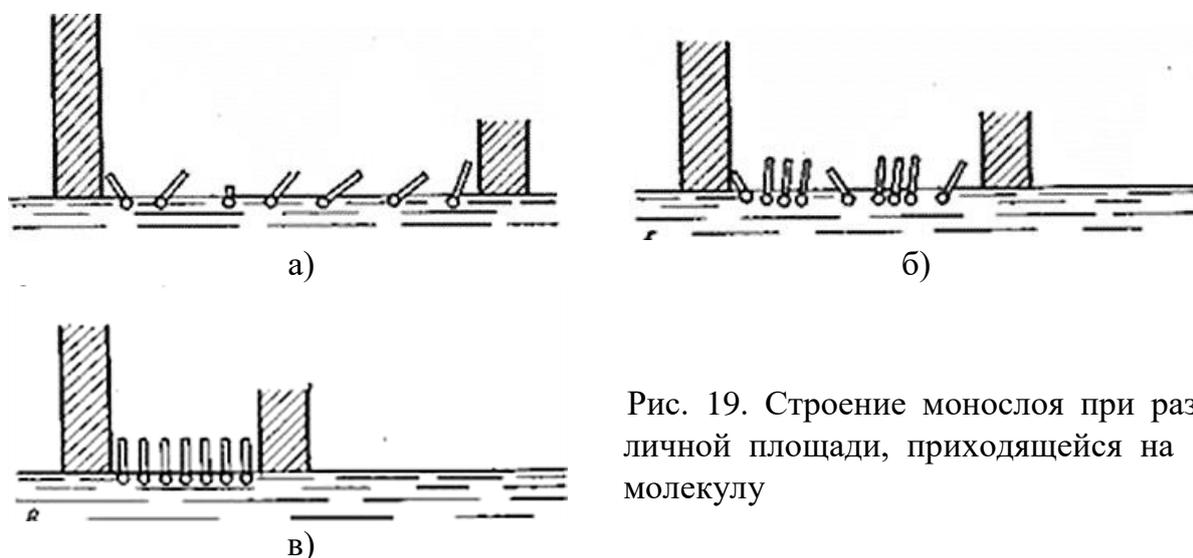


Рис. 19. Строение монослоя при различной площади, приходящейся на 1 молекулу

Диаграмма состояния монослоя позволяет определять размеры молекул. В конденсированном состоянии между параметрами P и O существует практически линейная зависимость, причем продолжение прямой отсекает на оси абсцисс отрезок, соответствующий площади прямоугольного сечения молекул. Было найдено, что размеры сечения молекул жирных кислот практически не зависят от длины углеводородной цепи и составляют несколько больше 20 \AA^2 . По данным предельно сжатого монослоя была найдена площадь сечения некоторых молекул (в \AA^2): жирные кислоты – 20,5; триглицериды (площадь на одну цепь) – 20,5; спирты – 21,6; амиды жирных кислот – 20,5; холестерин – 40,8; лецитин – 52,0; сложные эфиры жирных кислот – 22.

В заключение отметим, что на состояние монослоя огромное влияние оказывает состав подложки. На рис. 20 показано влияние подложки на состояние монослоев октадецилсульфата натрия.

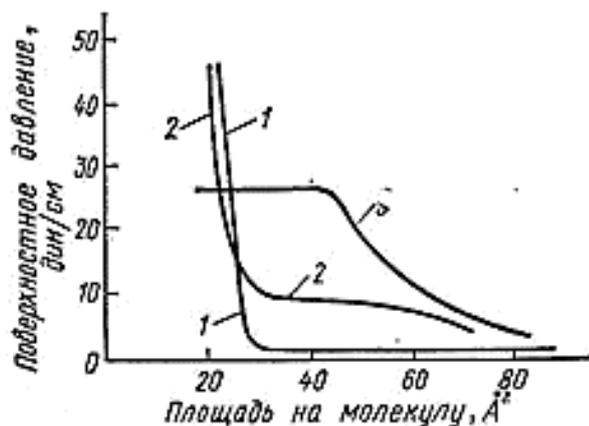


Рис. 20. Зависимость поверхностного давления от площади для монослоев октадецилсульфата натрия: 1 – на 5 М растворе NaCl; 2 – на 0,01 М растворе NaCl; 3 – на 0,01 М растворе HCl

Интересной особенностью монослоев является их способность переходить на твердую подложку. Техника переноса монослоев была разработана К. Блоджетт. Пластинки из твердых материалов покрывают монослоями, используя три способа:

- 1) погружение пластинки в жидкость;
- 2) извлечение пластины из жидкости;
- 3) погружение с последующим извлечением.

Перенос осуществляется при постоянном поверхностном давлении, которое поддерживается «масляным поршнем». «Поршень» представляет собой шелковую нить, отделяющую монослой от «поршневого масла». В качестве «поршневого масла» используют касторовое масло (позволяет поддерживать постоянное поверхностное давление $17,5 \cdot 10^{-5}$ Н/см), олеиновую кислоту ($30 \cdot 10^{-5}$ Н/см), трикрезилфосфат ($10 \cdot 10^{-5}$ Н/см). Установка для переноса монослоев схематически изображена на рис. 21.

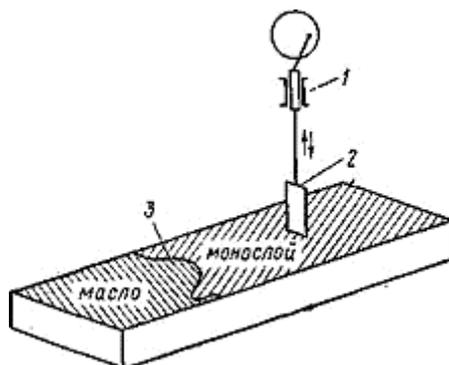


Рис. 21. Схема установки для переноса монослоев на твердую поверхность: 1 – привод; 2 – пластинка; 3 – нить

Процесс перехода монослоя можно представить следующим образом (рис. 22). При погружении пластинки углеводородные части молекул монослоя взаимодействуют с поверхностью стекла (рис. 22,а). «Прилипшие» молекулы вместе с пластинкой погружаются в жидкость. Так как площадь, приходящаяся на одну молекулу в монослое, остается неизменной (для этой цели и применяют «масляный поршень»), то плотность молекул на поверхности пластины также постоянна. Извлекая пластину, вызывают переход второго слоя. Он располагается на первом так, чтобы полярные группы обоих слоев были обращены друг к другу (рис. 22.б). Неоднократно повторяя эти операции, можно перенести на пластинку значительное число (до нескольких тысяч) слоев (рис. 22,в). Таким путем получают полимолекулярные слои белков. Толщина полислоев обычно устанавливается оптическими способами (эллипсометрией). Полимолекулярные пленки белков позволяют изучать некоторые ферментативные реакции, устанавливать структурные особенности белковых молекул, изучать иммунохимические явления и др. Пленки длинноцепочечных полярных молекул используются для изучения и моделирования таких поверхностных процессов, как смазка, флотация и склеивание.

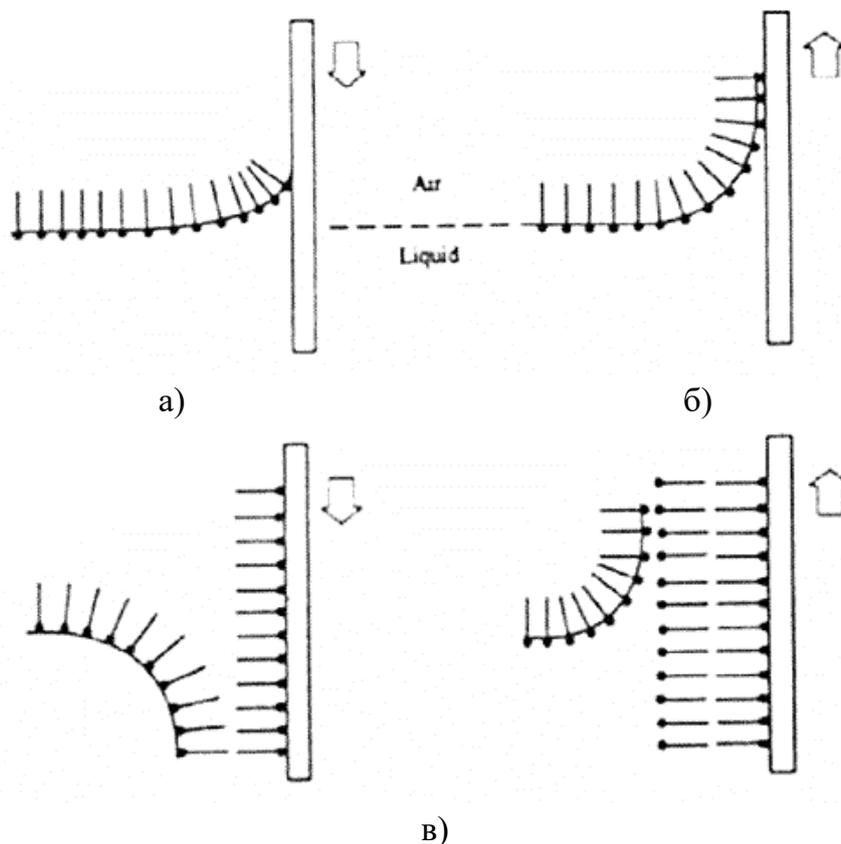


Рис. 22. Схема переноса монослоев на твердую поверхность методом Легмюра-Блоджетт:
 а – первое погружение; б – первый подъем;
 в – второе погружение и второй подъем

3.6. Смачивание

Если каплю жидкости поместить на твердую поверхность, то через некоторое время (часто достаточно длительное) капля принимает форму, зависящую как от ее размеров и плотности жидкости, так и от характера взаимодействия жидкости с поверхностью. Поверхность контакта жидкости с плоской поверхностью ограничена линией, называемой *периметром смачивания*. В каждой точке периметра смачивания соприкасаются три фазы: твердая, жидкая и газообразная (рис. 23).

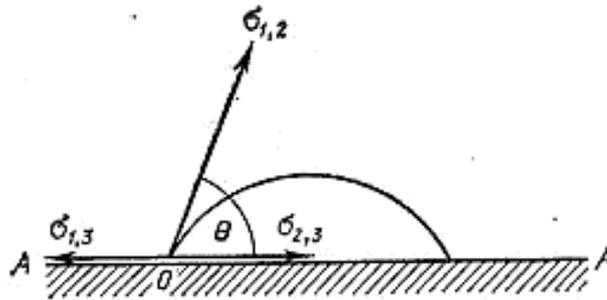


Рис. 23. Состояние капли жидкости на твердой поверхности

Вследствие избытка поверхностной энергии каждая поверхность раздела фаз стремится к сокращению. Обозначим поверхностное натяжение на границе жидкость – газ $\sigma_{1,2}$, поверхностную энергию на границе твердое вещество – газ $\sigma_{1,3}$ и поверхностную энергию твердой поверхности $\sigma_{2,3}$. Направление действия сил в сечении на рис. 23 показаны стрелками.

Механическое равновесие капли определяется тем, что проекции всех сил, действующих в точке 0, на любую ось, проходящую через эту точку, равны нулю. Взяв наиболее удобную ось AA , получим

$$\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cos \theta = 0 \quad (3.20)$$

где θ – угол между направлением силы $\sigma_{1,2}$ и поверхностью.

Равенство (3.20) можно преобразовать так:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}} = B \quad (3.21)$$

Формула (3.21) была получена Юнгом в 1805 г. B равно $\cos \theta$ называют *критерием смачивания*. Его значение находится в пределах $+1 > B > -1$. В случае $B > 0$ считают, что жидкость смачивает поверхность. При $B < 0$ жидкость не смачивает поверхность.

Критерий смачивания можно выразить через работу адгезии A_a и работу когезии A_c . Так как

$$A_c = 2 \sigma_{1,2} \quad \text{и} \quad A_a = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} - \sigma_{2,3}$$

то из (3.21) следует

$$\cos\theta = \frac{2A_a - A_c}{A_c} \quad (3.22)$$

Таким образом, чем *больше разность между работой адгезии и работой когезии, тем лучше жидкость смачивает поверхность.*

Во многих случаях желательно максимально уменьшать смачивание. Например, для продавливания жидкости через очень узкие плохо смачиваемые капилляры расход энергии значительно ниже по сравнению с продавливанием через хорошо смачиваемые капилляры. Обработка поверхности, сопровождающаяся изменением ее способности смачиваться жидкостью, называется модификацией поверхности. В качестве гидрофобизирующих (ухудшающих смачивание водой) веществ используют мыла тяжелых металлов и кремнийорганические соединения. Известно, что первым этапом свертывания крови при ее контакте с твердыми телами является прилипание тромбоцитов к твердой поверхности. При отборе крови и в процессе изучения тромбоцитов стеклянные поверхности обрабатывают специальными кремнийорганическими соединениями, придающими им гидрофобность.

Критерий смачивания можно определить прямыми измерениями *краевого угла* θ . Для этого пластинку изучаемого материала помещают в жидкость. К плоской поверхности твердого вещества подводят пузырек воздуха. Освещая проекционным фонарем кювету с жидкостью, проектируют изображение – пузырька на экран. Косвенные определения критерия смачивания используются главным образом при изучении порошкообразных материалов. К их числу относятся: измерение скорости пропитки порошка испытуемой жидкостью, изучение нестационарной фильтрации и др. При оценке критерия смачивания следует учитывать, что равновесное состояние капли или пузырька газа устанавливается не сразу. Задержка в наступлении равновесия связана с вытеснением молекул воздуха с поверхности (*кинетический гистерезис смачивания*) и преодолением сил трения (*статический гистерезис смачивания*)

Различия в гидрофильности многих минералов используют в процессе обогащения руды. Этот метод, называемый *флотацией*, заключается в следующем. После обработки определенными вещества-

ми водной суспензии измельченной руды смачивающая способность минералов – резко снижается. При продувании воздуха через суспензию пузырьки прилипают к частицам этого минерала и выносят их вверх. В заключение отметим, что гидрофильные тела образуют достаточно устойчивые коллоидные системы в водной среде.

4. АДСОРБЦИЯ

4.1. Основные понятия

Адсорбцией называется концентрирование какого-либо вещества в поверхностном слое в результате самопроизвольного перехода его из объема фазы.

Адсорбционное равновесие определяется двумя процессами: притяжением молекул к поверхности под действием межмолекулярных сил и тепловым движением, стремящимся восстановить равенство концентраций в поверхностном слое и объеме фазы. Количественно адсорбцию характеризуют числом молей или массой вещества, накапливающегося на границе раздела фаз, в расчете на единицу площади поверхности раздела. Единицы измерения адсорбции: моль/см², г/см², см³/см² и др.

Адсорбция наблюдается на поверхности раздела фаз: твердое вещество–жидкость, твердое вещество–газ, жидкость–жидкость и жидкость–газ. Твердое вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*. Очень часто количественно адсорбцию на твердой поверхности выражают в молях на 1 г адсорбента. Вещество, концентрирующееся на границе раздела фаз, называют *адсорбтивом*, или *адсорбатом*. Возможны случаи, когда вещество не только не накапливается на поверхности, но и, наоборот, переходит из поверхностного слоя в объем. Это явление называют *отрицательной адсорбцией*.

Адсорбция – одно из проявлений более общего процесса сорбции. *Сорбцией* называют поглощение паров, газов или растворенных веществ каким-либо телом. На границе раздела фаз происходит поглощение в результате адсорбции и хемосорбции, при которой поглощение вещества сопровождается образованием на поверхности химических соединений. Поглощение веществ объемом фазы называется *абсорбцией*. Абсорбция играет исключительно важную роль в

процессах жизнедеятельности, так как с ней связано поглощение газов и питательных веществ организмами. На скорость абсорбции существенно влияет адсорбционный слой.

При изучении адсорбции различают два случая: адсорбция на твердой поверхности и адсорбция в поверхностном слое жидкости. В первом случае следует учитывать энергетическую неоднородность поверхности и неопределенность оценки ее поверхности. Во втором случае поверхность предполагается однородной с известной площадью, однако прямое измерение количества вещества в поверхностном слое практически невозможно. Способ вычисления адсорбции на границе жидкости с газом или с другой жидкостью был дан в работах Гиббса.

4.2. Адсорбция на однородной плоской поверхности раздела фаз.

Уравнение изотермы Гиббса

Однородная плоская граница раздела фаз образуется при контакте двух жидкостей или жидкости с газом, так что здесь рассматривается адсорбция в поверхностном слое жидкости. Для вывода основного уравнения будем исходить из следующих условий. В системе содержится n компонентов; все они распределены в фазе (1), фазе (2) и поверхностном слое (его обозначим s). Общее число молей каждого компонента i определяется равенством:

$$N_i = N_i(1) + N_i(2) + N_i(3).$$

Изохорный потенциал системы в целом:

$$F = F(1) + F(2) + F(s).$$

Изменение изохорного потенциала всей системы

$$dF = -PdV - SdT + \sigma dO + \sum \mu_i dN_i$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения; μ_i – химический потенциал компонента i .

Изменение изохорного потенциала фаз (1) и (2):

$$dF(1) = -PdV(1) + \sum \mu_i dN_i(1)$$

$$dF(2) = -PdV(2) + \sum \mu_i dN_i(2)$$

(в случае плоской границы $P(1) = P(2) = P$).

Приращение изохорного потенциала, относящееся к поверхностному слою,

$$dF(s) = dF - (dF(1) + dF(2)) = -S(s)dT + \sigma dO + \sum \mu_i dN_i(s) \quad (4.1)$$

(предполагается, что толщина поверхностного слоя ничтожно мала, и $V(1) = V(2) = V$).

Изохорный потенциал F есть однородная функция первой степени переменных V , N и O . По формуле Эйлера для однородных функций получим

$$F = -PV + \sigma O + \sum \mu_i N_i,$$

$$F(1) = -PV(1) + \sum \mu_i N_i(1)$$

$$F(2) = -PV(2) + \sum \mu_i N_i(2)$$

$$F(s) = \sigma O + \sum \mu_i N_i(s)$$

$$dF(s) = Od\sigma + \sigma dO + \sum \mu_i dN_i(s) + \sum N_i(s) d\mu_i \quad (4.2)$$

Сравнивая с (4.1), находим

$$S(s)dT + Od\sigma + \sum N_i(s) d\mu_i = 0 \quad (4.3)$$

Разделив левую и правую части равенства (4.3) на O и обозначив $\Gamma_i = N_i(s)/O$ и $\varepsilon = S(s)/O$, получим

$$d\sigma = -\varepsilon dT - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i \quad (4.4)$$

Уравнение (4.4) – это *адсорбционное уравнение Гиббса* в общей форме для плоского межфазового слоя. Входящая в него величина Γ_i

– отношение избытка вещества в поверхностном слое к площади разделяющей поверхности, т.е. *адсорбция*. Величина Γ_i зависит от выбора разделяющей поверхности. Целесообразно выбирать ее таким образом, чтобы для одного из компонентов адсорбция была равна нулю. При таком условии пользуются уравнением

$$d\sigma = -\varepsilon dT - \sum_{i=2}^n \Gamma_i^{(1)} d\mu_i \quad (4.5)$$

Γ_i' означает: разделяющая поверхность выбрана так, что адсорбция первого компонента равна нулю. При постоянной температуре

$$d\sigma = - \sum_{i=2}^n \Gamma_i' d\mu_i \quad (4.6)$$

Для двухкомпонентной системы

$$d\sigma = - \sum \Gamma_2' d\mu_2 \quad \text{или} \quad \Gamma_2' = - \frac{d\sigma}{d\mu_2} \quad (4.7)$$

Так как

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2, \quad d\mu_2 = \frac{RT}{a_2} da_2$$

(где a_2 – активность второго компонента), то

$$\Gamma_2' = - \frac{RT}{a_2} \frac{d\sigma}{da_2} \quad (4.8)$$

Уравнение (4.8), называемое *изотермой адсорбции Гиббса*, используется для вычисления адсорбции. Для достаточно разбавленных растворов можно вместо активности использовать концентрацию c_2 . Так как уравнение Гиббса применимо для плоской жидкой поверхности, то в случае сферической поверхности с радиусом ρ можно вывести такое уравнение:

$$d\sigma = - \sum \Gamma_i d\mu_i + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\rho}\right) d\rho - \varepsilon dT \quad (4.9)$$

4.3. Поверхностная активность. Поверхностно-активные вещества

Из уравнения Гиббса следует, что направление процесса – концентрирование вещества в поверхностном слое или, наоборот, переход его в объем фазы – определяется знаком производной $d\sigma/dc$ (в дальнейшем будем полагать, что растворы достаточно разбавленные, и активность заменена на концентрацию). Значению $d\sigma/dc < 0$ соответствует положительная адсорбция, а $d\sigma/dc > 0$ – отрицательная. Величину $G = -d\sigma/dc$ называют (по предложению П. А. Ребиндера) *поверхностной активностью*. Обычно поверхностную активность, а следовательно, и адсорбцию определяют графическим дифференцированием изотермы поверхностного натяжения.

На рис. 24 представлены три возможных случая изменения поверхностного натяжения с ростом концентрации. Все три графика начинаются в одной точке, которая соответствует поверхностному натяжению чистого растворителя (в данном случае воды). Вещества типа I снижают поверхностное натяжение. Если это жидкости, то предельное значение поверхностного натяжения отвечает чистому веществу. Вещества II не влияют на поверхностное натяжение, а вещества III его слегка повышают.

Вещества, добавление которых к растворителю снижает поверхностное натяжение, принято называть *поверхностно-активными веществами*; соединения типа II и III называют *поверхностно-неактивными* (поверхностно-инактивными). Адсорбция поверхностно-активных веществ положительна.

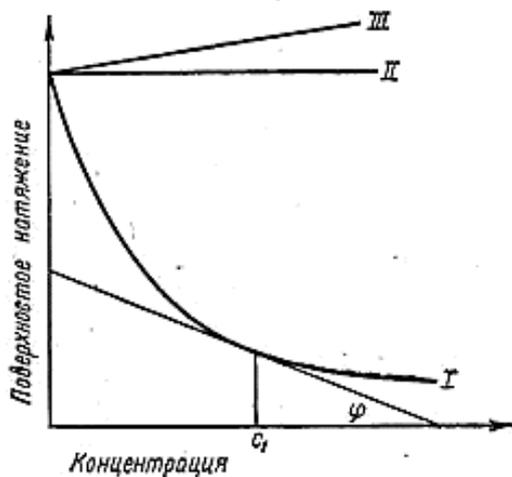


Рис. 24. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации водных растворов

Практически определение величины адсорбции при какой-либо концентрации c_i проводят следующим образом (см. рис. 24). Тангенс угла касательной в точке, отвечающей концентрации c_i и обозначаемый $tg\varphi$, подставляют в уравнение Гиббса как поверхностную активность; адсорбцию, если растворы можно считать идеальными, вычисляют по уравнению:

$$\Gamma = \frac{c}{RT} tg\varphi \quad (4.10)$$

Типичная зависимость адсорбции от концентрации поверхностно-активного вещества показана на рис. 25.

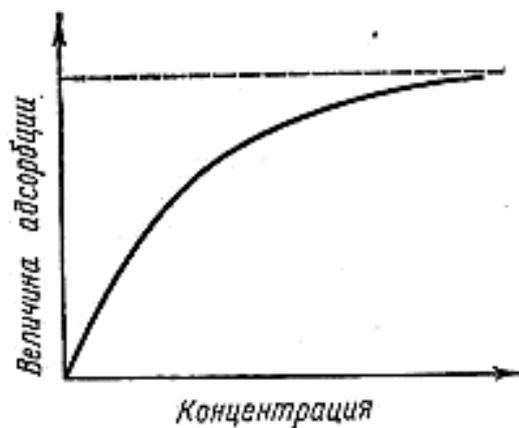


Рис. 25. Изотерма адсорбции поверхностно-активного вещества

Иногда на получаемых экспериментально изотермах поверхностного натяжения наблюдаются минимумы. Тщательно проведенными исследованиями было показано, что минимум не есть нарушение уравнения Гиббса или следствий из него, а обязан своим появлением примесям, содержащимся в исследуемом веществе. Оказалось, что после хорошей очистки вещества минимум исчезает и кривая получается без аномалий.

Способность поверхностно-активных веществ адсорбироваться на поверхности воды определяется особенностями их строения. Молекулы поверхностно-активных веществ можно представить состоящими из углеводородной (неполярной) части и полярной группы. Если углеводородная часть молекулы гидрофобна, то полярные группы интенсивно взаимодействуют с молекулами воды. Молекулы с таким строением называют *дифильными*, т.е. проявляющими склонность к взаимодействию с неполярными веществами и с такой весьма полярной жидкостью, как вода.

Энергетически наиболее выгодно положение дифильных молекул на границе раздела фаз, так как в этом случае их полярная группа («голова») может оставаться в водной фазе, т.е. быть гидратированной, а углеводородная часть («хвост») «выталкивается» активно взаимодействующими друг с другом молекулами воды «наружу», т.е. в неполярную фазу.

Строение поверхностно-активных веществ и дифильных молекул, образующих на поверхности воды нерастворимые монослои, почти одинаково. Их отличают только размеры неполярной части, которая у веществ, образующих монослои, должна быть больше.

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации для поверхностно-активных веществ достаточно точно подчиняется эмпирическому уравнению, предложенному Б. А. Шишковским,

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bc) \quad (4.11)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя; σ – поверхностное натяжение раствора; a и b – постоянные.

Дифференцируя (4.11) по концентрации, получим

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{ab}{1+bc} \quad (4.12)$$

Подстановка (4.12) в уравнение Гиббса (4.8) дает

$$\Gamma = \frac{a}{RT} \frac{bc}{1+bc} \quad (4.13)$$

И. Ленгмюр предложил теоретический вывод уравнения (4.13)

Уравнение Шишковского выполняется и при адсорбции поверхностно-активных веществ на границе вода–жидкие углеводороды. Оно было экспериментально подтверждено при адсорбции стероидов на границе вода–вазелиновое масло.

Связь между константами, входящими в уравнение Шишковского, и строением молекул поверхностно-активных веществ можно установить, если обратиться к закономерности, установленной Дюкло и Траубе. Дюкло обнаружил, что способность поверхностно-активных веществ снижать поверхностное натяжение воды в гомологическом ряду усиливается с ростом числа углеродных атомов. Траубе дополнил наблюдения Дюкло. Найденная этими исследователями зависимость между поверхностной активностью и числом углеродных атомов получила название *правило Дюкло–Траубе*, которое формулируется следующим образом: *при увеличении числа углеродных атомов в гомологическом ряду в арифметической прогрессии поверхностная активность возрастает в геометрической прогрессии, причем увеличению углеводородной части молекулы на одну группу CH_2 соответствует возрастание поверхностной активности примерно в 3 – 3,5 раза (в среднем в 3,2 раза)*. Правило Дюкло–Траубе наиболее точно выполняется при низких концентрациях растворенных веществ. Поэтому

$$\frac{G_{n+1}}{G_n} = \left(\frac{\Delta\sigma_{n+1}}{\Delta\sigma_n} \right)_c \xrightarrow{c \rightarrow 0} b = 3,0 - 3,5 \quad (4.14)$$

где n и $(n+1)$ – число углеродных атомов.

Учитывая, что при $c \rightarrow 0$ и $\ln(1+bc) = bc$, получим из уравнения Шишковского

$$\Delta\sigma \xrightarrow{c \rightarrow 0} abc \quad (4.15)$$

Экспериментально установлено, что в пределах одного гомологического ряда $a = const$. Следовательно,

$$\frac{b_{n+1}}{b_n} = 3,0 + 3,5 \quad (4.16)$$

Из правила Дюкло–Траубе следует важный вывод: *площадь, приходящаяся на одну молекулу при максимальном насыщении адсорбционного слоя, остается постоянной в пределах одного гомологического ряда.*

Зависимость между адсорбцией и состоянием мономолекулярного слоя. Образование нерастворимых мономолекулярных слоев можно рассматривать как предельный случай адсорбции, при котором практически все количество вводимого поверхностно-активного вещества располагается в поверхностном слое.

Обозначим $\Gamma_\infty = a/RT$; из уравнений Шишковского и Гиббса получим

$$bc = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma}, \quad 1 + bc = \frac{\Gamma_\infty}{\Gamma_\infty - \Gamma}$$

где Γ – адсорбция, выражаемая числом молей на единицу площади поверхностного слоя; Γ_∞ – максимально возможное количество вещества, адсорбируемое на единице площади раздела фаз. С использованием приведенных соотношений перепишем уравнение Шишковского

$$\Delta\sigma = -\Gamma_\infty RT \ln\left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right) \quad (4.17)$$

Разность коэффициентов поверхностного натяжения чистой воды и воды, покрытой монослоем, равна поверхностному давлению Π . Между адсорбцией и площадью, занимаемой одним молем вещества в монослое, существует простая зависимость

$$O = \frac{1}{\Gamma} \quad , \quad O_{\infty} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}}$$

С учетом изложенного получим

$$P = -\frac{RT}{O_{\infty}} \ln\left(1 - \frac{O_{\infty}}{O}\right)$$

Разлагая $\ln(1 - O_{\infty}/O)$ в ряд и ограничиваясь первым членом, получим

$$\ln\left(1 - \frac{O_{\infty}}{O}\right) = -\frac{O_{\infty}}{O}$$

из чего следует, (для одного моля вещества в монослое)

$$PO = RT.$$

Это уже известное нам уравнение состояния мономолекулярного слоя.

Иногда экспериментально устанавливаемое уравнение состояния монослоя используется для решения обратной задачи: нахождения конкретной формы изотермы адсорбции. Используя то, что

$$dP = d(\sigma_0 - \sigma) = -d\sigma,$$

получим

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \frac{dP}{dc} \quad (4.18)$$

4.4. Мономолекулярная адсорбция на твердой поверхности.

Уравнение изотермы Ленгмюра

Адсорбция на твердой поверхности была известна уже в конце XVIII в. Одни из наиболее ранних работ по применению углей для очистки веществ методом адсорбции и разработке теории открытого им явления выполнены петербургским академиком Т. Е. Ловицем в 1789 г. Для объяснения адсорбции Ловиц использовал бытовавшую тогда теорию флогистона.

Первое уравнение, использующее молекулярно-кинетическую теорию и связывающее количество адсорбированного вещества с равновесным давлением его в газовой фазе, дал американский ученый И. Ленгмюр в 1919 г. При выводе уравнения Ленгмюр предполагал, что на поверхности адсорбента образуется мономолекулярный слой. Адсорбция такого рода называется мономолекулярной.

Адсорбционное равновесие, по теории Ленгмюра, рассматривается как состояние, при котором скорость адсорбции равна скорости противоположного процесса – десорбции. Скорость адсорбции пропорциональна числу ударов молекул о часть поверхности, не занятой адсорбированными молекулами. Это положение выполнимо, если адсорбционные силы действуют на короткие расстояния и полностью экранируются адсорбированными молекулами. Скорость адсорбции молекул в расчете на единицу поверхности равна

$$W_a = k_a (1 - \theta) P \quad (4.19)$$

где k_a – коэффициент пропорциональности; θ – доля поверхности, покрытой адсорбированными молекулами ($1 - \theta$) – доля свободной для адсорбции поверхности; P – давление газа (между числом ударов о поверхность молекул и давлением, как следует из молекулярно-кинетической теории, существует прямая пропорциональность).

Скорость десорбции зависит от числа молекул, находящихся на поверхности. Можно предположить, что число молекул, покидающих поверхность за единицу времени, прямо пропорционально числу молекул, находящихся в адсорбированном состоянии. В расчете на единицу поверхности получим

$$\omega_d = k_d \nu \theta \quad (4.20)$$

где k_d – коэффициент пропорциональности; ν – число молекул на 1 см^2 адсорбционного слоя при максимальной упаковке.

Из равенства скоростей адсорбции и десорбции при равновесии следует

$$k_a (1 - \theta) = k_d \nu \theta$$

Решая относительно θ , получим

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (4.21)$$

где $K = k_a / (k_d \nu)$.

Если учесть, что число адсорбированных молекул на единице поверхности равно $\theta \nu$, то число молей Γ , приходящихся на единицу поверхности, должно быть $\Gamma = \theta \nu / N$. Следовательно,

$$\Gamma = \frac{\nu}{N} \frac{KP}{1 + KP} \quad (4.22)$$

Максимальная адсорбция равна числу молей адсорбированного вещества, отнесенных к единице площади, при максимальной упаковке монослоя, т.е. $\Gamma_\infty = \nu / N$.

Окончательная форма уравнения, называемого уравнением *изотермы Ленгмюра*,

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{KP}{1 + KP} \quad (4.23)$$

Применительно к мономолекулярной адсорбции из жидких растворов уравнение изотермы можно записать, заменив давление концентрацией

$$\Gamma' = \Gamma_\infty' \frac{bc}{1 + bc} \quad (4.24)$$

Константы Γ_∞ и b , входящие в уравнение (4.24), можно найти графически. Преобразовав это уравнение следующим образом:

$$\frac{1}{\Gamma'} = \frac{1}{\Gamma_\infty'} + \frac{1}{\Gamma_\infty'} \cdot \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{c} \quad (4.25)$$

и построив график в координатах $(1/\Gamma'; 1/c)$, найдем отрезок на оси ординат, соответствующий $1/\Gamma_\infty'$.

В случае мономолекулярной адсорбции, не осложненной капиллярной конденсацией, по предельной адсорбции можно найти удельную поверхность адсорбента. Обозначим предельную адсорбцию, отнесенную к 1 г адсорбента, через A_∞ (ее находят графически по способу, приведённому выше), а площадь, занимаемую одной молекулой адсорбированного вещества, – через S_0 (ее значение приводится в справочниках). Их с удельной поверхностью $S_{уд}$ связывает соотношение

$$A_\infty = s_0 N S_{уд} \quad (4.26)$$

4.5. Полимолекулярная адсорбция

Большинство изотерм адсорбции имеет форму, отличную от изотерм, подчиняющихся уравнению Ленгмюра. Одна из реальных изотерм показана на рис. 26. Для объяснения таких изотерм С. Брунауэр, П. Эммет и Дж. Теллер предложили теорию, согласно которой принимается, что молекулы из газовой фазы могут адсорбироваться поверх уже адсорбированных молекул. В этой теории было сохранено предположение Ленгмюра о динамическом характере адсорбционного равновесия и принято, что уравнение Ленгмюра выполняется для каждого адсорбционного слоя. Полученное в соответствии с теорией БЭТ (такое название теории по первым буквам фамилий авторов предложил Гаркинс) уравнение изотермы адсорбции широко используется для вычисления удельной поверхности различных твердых материалов. Чаще всего на этих материалах адсорбируют азот при -196°C и аргон при -183°C .

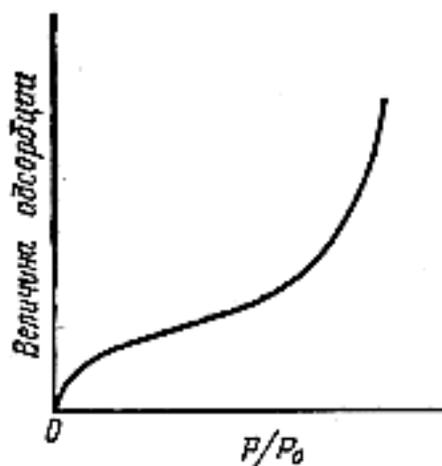


Рис. 26. Изотерма адсорбции газа, получаемая при температуре ниже критической на непористом адсорбенте (по оси абсцисс откладывается отношение равновесного давления газа к давлению насыщенного пара адсорбата)

Если созданная в 1938 г. теория БЭТ является развитием метода Ленгмюра на случай полимолекулярной адсорбции, то теория полимолекулярной адсорбции, предложенная А. Эйкенем и М. Поляни в 1914 – 1916 гг., исходит из других концепций. Одно из положений теории Поляни формулирует так: адсорбция газов на поверхности твердых тел является результатом притяжения, которое обусловлено потенциалом, зависящим только от занимаемого молекулами положения в пространстве, и поэтому от присутствия в потенциальном поле других молекул этот потенциал не зависит. Предполагается, что и температура практически не влияет на адсорбционный потенциал. Чтобы найти потенциал в различных точках адсорбционного объема, можно вообразить существование функции $\varepsilon = \varepsilon(x)$ (где ε – потенциал, x – расстояние от поверхности). Практически такую функцию установить невозможно вследствие того, что поверхность адсорбента неровная. Поэтому лучше выразить потенциал как функцию объема φ , заключенного между поверхностью, соответствующей данному потенциалу, и поверхностью адсорбента. Обычно эта зависимость приводится в виде графика, получившего название *характеристической кривой* (рис. 27). Для каждой пары адсорбент–адсорбтив характеристическая кривая устанавливается по определяемой экспериментально изотерме адсорбции. Адсорбционный потенциал вычисляется как работа, совершаемая адсорбционными силами при перемещении моля газа из пространства вне адсорбционного объема в данную точку ад-

сорбционного объема. Как известно из курса термодинамики, при условии изотермичности процесса такая работа равна

$$\varepsilon_i = \int_{P_\infty}^{P_i} V dP \quad (4.27)$$

где ε_i – адсорбционный потенциал в той точке адсорбционного объема, где давление газа равно P_i ; P_∞ – давление в газовой фазе вне адсорбционного слоя; V – мольный объем газа.

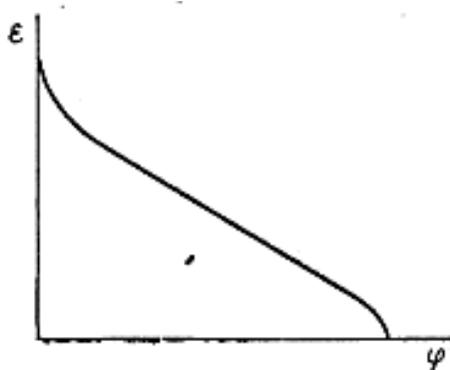


Рис. 27. Характеристическая кривая

Вводя вместо давлений плотности δ_i и δ_∞ , уравнению (4.27) придают другой вид

$$\varepsilon_i = \int_{\delta_\infty}^{\delta_i} \frac{M}{\delta} dP \quad (4.28)$$

где M – молекулярный вес адсорбируемого вещества.

Объем между эквипотенциальной поверхностью и поверхностью адсорбента определяют, проводя адсорбцию при температуре ниже критической для выбранного адсорбтива. В этом случае адсорбтив находится в жидком состоянии. Его масса может быть определена взвешиванием адсорбента до и после адсорбции.

Потенциальная теория Поляни не приводит к выводу какой-либо конкретной изотермы адсорбции. Она позволяет лишь представить

изотерму адсорбции для заданной температуры на основе характеристической кривой, полученной для той же пары адсорбент–адсорбтив. В этом заключается ее практическая полезность.

М. М. Дубинин, развивая методы потенциальной теории для адсорбции парообразных веществ на активных углях, предложил уравнение изотермы адсорбции следующего типа:

$$A = \frac{\omega_0}{V} e^{-k \frac{T^2}{V^2} (\lg \frac{P_0}{P})^2} \quad (4.29)$$

где ω_0 и k – константы, зависящие только от свойств адсорбента; V – мольный объем парообразного вещества; P и P_0 – соответственно давление пара над адсорбентом и давление насыщенного пара при данной температуре T .

4.6. Кинетика адсорбции

Адсорбционное равновесие в системе устанавливается в течение определенного времени, колеблющегося от долей секунды при адсорбции газов до нескольких часов при адсорбции из растворов.

Для описания кинетики адсорбционных процессов (равно как и для описания других процессов сорбции) предложено следующее уравнение:

$$i = k (c_{\text{равн}} - c) \quad (4.30)$$

где i – поток вещества из объема фазы к поверхности, отнесенный к единице поверхности; $c_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация в поверхностном слое; c – концентрация в поверхностном слое в данный момент времени; k – коэффициент пропорциональности.

Изучение кинетики адсорбции в чистом виде – задача крайне сложная, так как наблюдаемое поглощение вещества на межфазной границе протекает в два этапа: диффузия вещества к поверхности и собственно адсорбция. Очень часто кинетику наблюдаемого процесса определяют преимущественно диффузионные явления.

4.7. Динамическая и статическая адсорбция

Адсорбция, проводимая при относительном покое или «беспорядочном» механическом перемешивании фаз, называется *статической*. Если адсорбцию осуществляют в условиях направленного относительного перемещения фаз, то ее называют *динамической*. Основы теории динамической адсорбции, имеющей большое практическое значение, были заложены Н. А. Шиловым и его школой (Л. К. Лепинь, М. М. Дубинин, К. В. Чмутов). Пример такой адсорбции – поглощение токсических веществ из воздушного потока слоем активного угля в противогазе.

Максимальное количество вещества, поглощаемого единицей массы адсорбента, называют его активностью. В зависимости от условий проведения адсорбции различают *статическую* и *динамическую активность*. Статическая активность равна числу моль или граммов поглощаемого одним граммом или 1 см^3 адсорбента к моменту достижения равновесия. Количественная оценка динамической адсорбции предполагает указание режима ее проведения, поскольку она зависит от скорости относительного перемещения фаз, толщины слоя адсорбента, размеров частиц адсорбента и др. Во многих случаях при сравнении адсорбентов эти условия невозможно выбрать постоянными, и различие между ними устанавливают по времени от момента начала адсорбции до момента проскока (*проскоком* называют появление поглощаемого вещества за слоем адсорбента). Это время может служить одной из характеристик динамической активности наряду с указанием количества вещества, поглощенного единицей массы или объема адсорбента до момента проскока.

Направленное движение фаз, характерное для динамической адсорбции, осуществляется в различных методах хроматографии.

5. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

В коллоидных системах, особенно с водной дисперсионной средой, исключительно велика роль электрического заряда на поверхности частиц. Здесь будут рассмотрены причины возникновения зарядов на поверхности, строение слоев электрических зарядов и явления, связанные с действием электрического поля на частицы.

5.1. Двойной электрический слой

В курсе физической химии устанавливается, что критерием равновесного сосуществования двух фаз 1 и 2, обменивающихся незаряженными частицами, является равенство химических потенциалов: $\mu_i(1) = \mu_i(2)$. Обратимся теперь к системам, в которых устанавливается равновесие между фазами, содержащими заряженные частицы. Равновесный обмен заряженными частицами не должен вызывать энергетических изменений в системе в целом. В этом случае необходимо учитывать электростатические эффекты.

Энергетической характеристикой электростатического взаимодействия иона с другими зарядами фазы служит внутренний потенциал фазы. По определению внутренний потенциал принимается равным работе переноса элементарного отрицательного заряда из бесконечности в вакууме в глубь данной фазы. Обозначим внутренние потенциалы фаз 1 и 2 соответственно $g(1)$ и $g(2)$. Условие равновесия при обмене заряженными частицами записывается в форме следующего равенства:

$$\mu_i(1) - zF g(1) = \mu_i(2) - zF g(2)$$

где z – заряд иона, переходящего из одной фазы в другую; F – число Фарадея.

Сумма $\mu_i \pm zF g = \mu_{э.х.}$ называется *электрохимическим потенциалом*. Внутренний потенциал, равно как электрохимический и химический потенциалы, устанавливается с точностью до постоянной, так как все измерения позволяют определять только разность потенциалов.

С достижением равновесия при обмене ионами появляются разные заряды фаз. Существенно то, что распределение заряда по объему

каждой фазы неравномерно. Под действием электростатического притяжения разноименные ионы стремятся концентрироваться у межфазовой поверхности. Поэтому у границы раздела фаз плотность зарядов максимальна. Возникшая таким путем система пространственно разделенных зарядов на границе раздела фаз называется *двойным электрическим слоем*. Двойной электрический слой образуется в результате обмена ионами при погружении металлов, ионитов и других материалов в воду или водные растворы.

Обмен ионами между фазами – не единственная причина возникновения двойного электрического слоя и скачка потенциалов на границе раздела фаз. Двойной электрический слой может образоваться в результате преимущественной адсорбции ионов одного знака. Ионы противоположного знака притягиваются к поверхности электростатическими силами. Интересно, что двойной электрический слой адсорбционного происхождения может возникать на границе жидкость–воздух. обстоятельное изучение этого явления провел А. Н. Фрумкин. Он установил:

- анионы чаще адсорбируются на границе вода–воздух, чем катионы;
- повышение гидратации ионов снижает их адсорбционную способность;
- при адсорбции органических ионов выполняется правило Дюкло – Траубе.

Третья причина возникновения двойного электрического слоя и скачка потенциала – адсорбционная ориентация полярных молекул. Нейтральные в целом полярные молекулы могут располагаться определенным образом на поверхности, образуя слой ориентированных диполей. На рис. 28 схематически показана такая ориентация. Учитывая, что свою роль в образовании двойного электрического слоя может сыграть каждый из приведенных факторов, разность внутренних потенциалов фаз 1 и 2 представляют обычно как сумму трех составляющих:

$$g(1,2) = g_e + g_s + g_d$$

где g_e , g_s и g_d – составляющие, обусловленные соответственно обменом ионов, избирательной адсорбцией и адсорбционной ориентацией полярных молекул.

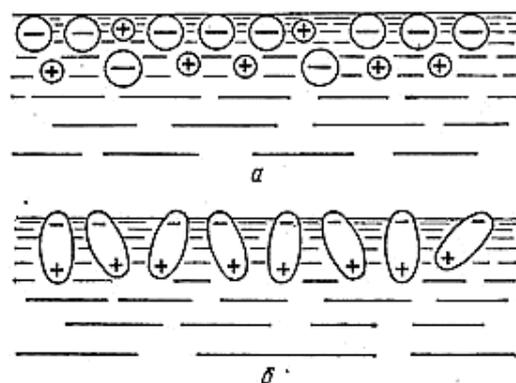


Рис. 28. Схема возникновения скачка потенциалов на границе раздела фаз:
 а – избирательная адсорбция; б – ориентированная адсорбция полярных молекул

5.2. Электрокапиллярные явления

Весьма удобный объект, для изучения свойств и строения двойного электрического слоя – поверхность раздела ртуть–водный раствор. Еще в начале прошлого века было замечено, что наложение разности потенциалов влияет на форму ртутной капли в воде.

Количественные исследования зависимости между наложенным потенциалом и межфазным натяжением ртути на границе с водными растворами провел М. Липпман в 1873–1875 гг. Сконструированный им для этой цели прибор, впоследствии усовершенствованный Л. Гуи, назван капиллярным электрометром. Его схема изображена на рис. 29. В капиллярном электрометре межфазное натяжение измеряется капиллярным методом. Ртуть на границе с водой образует выпуклый мениск. С помощью чашечки 5 уровень ртути в трубке 4 регулируется так, чтобы мениск ее в капилляре находился у одной и той же отметки. Высота столба ртути в трубке прямо пропорциональна межфазному натяжению.

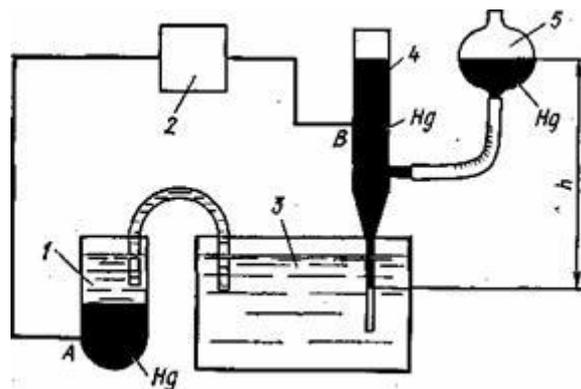


Рис. 29. Электрометр Липпмана:

- 1 – электрод сравнения; 2 – источник напряжения; 3 – исследуемый раствор;
4 – трубка с капилляром; 5 – чашечка для регулирования уровня ртути

По данным, полученным с помощью капиллярного электрометра, строят так называемую электрокапиллярную кривую – график в координатах: межфазное натяжение – разность потенциалов в точках А и В. Типичная форма электрокапиллярной кривой – парабола, обращенная вершиной от оси разности потенциалов между точками А и В.

Электрокапиллярные кривые, снятые в растворах различных веществ, показаны на рис. 30.

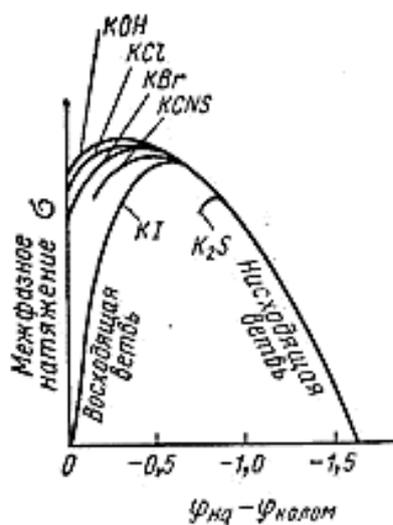


Рис. 30. Электрокапиллярные кривые для растворов, содержащих различные анионы (по данным А. Н. Фрумкина)

В точке максимума электрокапиллярной кривой заряд поверхности ртути равен нулю, вследствие чего полностью проявляется межфазное натяжение. В левой части, называемой восходящей ветвью, поверхность приобретает положительный заряд (на графике обычно откладывается значение разности потенциалов, умноженное на -1). Силы электростатического отталкивания между положительными зарядами поверхности снижают поверхностное натяжение тем значительнее, чем выше плотность зарядов. Изложенное относится и к нисходящей (правой) ветви, которой соответствует отрицательный заряд поверхности. Уравнение, устанавливающее зависимость между плотностью заряда, межфазным натяжением и потенциалом ртути, вывел Липпман.

Для вывода этого уравнения воспользуемся уравнением адсорбции Гиббса (4.6). Можно предположить, что заряд поверхности ртути определяется избытком на ней ионов Hg_2^{2+} или электронов при недостатке ионов Hg_2^{2+} . Поэтому из суммы произведений выделим тот член, который относится именно к этому сорту частиц. В таком случае уравнение Гиббса можно записать так:

$$d\sigma = -\Gamma_{Hg_2^{2+}} \cdot d\mu_{Hg_2^{2+}} - \sum_{j=1}^{n-1} \Gamma_j d\mu_j \quad (5.1)$$

Плотность заряда определяется равенством

$$q = \Gamma_{Hg_2^{2+}} \cdot 2F \quad (5.2)$$

где F – число Фарадея.

Химический потенциал ионов ртути, как известно из курса физической химии, зависит от их активности $a(Hg_2^{2+})$ следующим образом:

$$\mu_{Hg_2^{2+}} = \mu_{Hg_2^{2+}}^0 + RT \ln a_{Hg_2^{2+}} \quad (5.3)$$

Зависимость между электродным потенциалом ртути и активностью ионов устанавливается уравнением Нернста

$$\varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (5.4)$$

Из уравнений (5.3) и (5.4) следует

$$d\mu_{\text{Hg}_2^{2+}} = 2RT d \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} = 2Fd\varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} \quad (5.5)$$

Подставив (5.2) в (5.5), получим

$$d\sigma = -qd\varphi - \sum \Gamma_j d\mu_j \quad (5.6)$$

или, проведя плоскость раздела фаз так, чтобы она совпала с поверхностью ртути $\sum \Gamma_j' d\mu_j = 0$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -q \quad (5.7)$$

Уравнение (5.7), выражающее зависимость между межфазным натяжением σ , потенциалом φ и плотностью q заряда ртутной поверхности, называется первым уравнением Липпмана. Дифференцируя левую и правую части уравнения (5.7) по φ , получим

$$\frac{\partial q}{\partial \varphi} = -\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \varphi^2} = C_d \quad (5.8)$$

Производная $\frac{\partial q}{\partial \varphi}$ есть *дифференциальная емкость* двойного электрического слоя C_d . Уравнение (5.8) называется вторым уравнением Липпмана. Его экспериментальную проверку провели в 1935 г. А. Н. Фрумкин и М. А. Проскурин.

На рис. 31 показана электрокапиллярная кривая и соответствующие ей плотность заряда и дифференциальная емкость двойного электрического слоя.

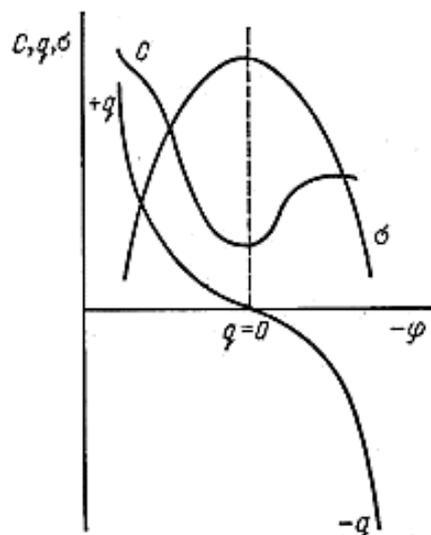


Рис. 31. Электрокапиллярная кривая, зависимость плотности заряда (q) и дифференциальной емкости двойного электрического слоя (C) от потенциала φ

Электрокапиллярные кривые можно получать не только методом электрокапиллярного электрометра, но и методами висящей и лежащей капель, максимального давления и другими способами измерения межфазного натяжения.

Можно определять точки нулевого заряда твердых проводников. Для этого наблюдают за изменением краевого угла на границе трех фаз: твердая поверхность–водный раствор–пузырек газа. Зависимость краевого угла от наложенной разности потенциалов по внешнему виду напоминает электрокапиллярную кривую. Еще один метод основан на изучении предпочтительной адсорбции поверхностно-активных ионов в зависимости от заряда поверхности. Если поверхность заряжена положительно, то на ней адсорбируются преимущественно анионы, и наоборот, на отрицательно заряженной поверхности – катионы.

Точки нулевого заряда по сравнению со стандартным водородным электродом у ртути, активированного угля и платины составляют соответственно $(-0,19)$, $(-0,03)$, $(+0,2)$ В.

Строение двойного электрического слоя по Квинке-Гельмгольцу. Основываясь на полученных Квинке при изучении электрокинетических явлений экспериментальных данных, Г. Гельмгольц предложил первую теорию строения двойного электрического слоя. По этой теории двойной электрический слой можно представить

следующим образом (рис. 32). Пространственное разделение зарядов вызывает возникновение слоя заряженных частиц на поверхности. На некотором расстоянии от поверхности находится слой зарядов противоположного знака. Предполагается, что повсюду расстояние между слоями положительно и отрицательно заряженных частиц постоянное. Система с таким распределением зарядов подобна плоскому конденсатору. На основании данных, полученных при изучении электрокапиллярных явлений и другими методами, толщина двойного электрического слоя оценивается порядка 10^{-8} см, т.е. имеет молекулярные размеры.

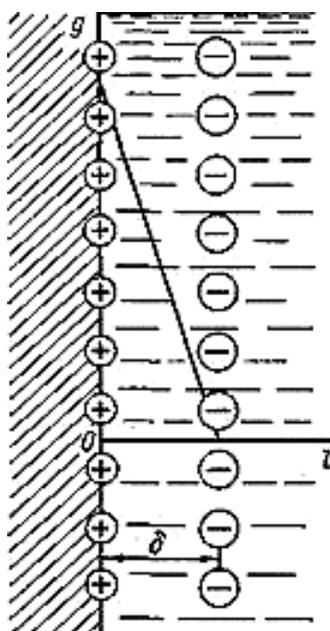


Рис. 32. Строение двойного электрического слоя по Квинке-Гельмгольцу

По условию электронейтральности удельные поверхностные заряды (или поверхностные плотности зарядов) обеих составляющих частей двойного электрического слоя должны быть равны по абсолютной величине. Условие электронейтральности запишем так:

$$q^+ = q^-,$$

где q^+ и q^- — плотности зарядов на обеих обкладках плоского конденсатора, каким по теории Квинке-Гельмгольца представляется двойной электрический слой. Скачок потенциала g в двойном электрическом

слое можно рассчитать по известной формуле для плоского конденсатора:

$$q = Cg,$$

где C – емкость, соответствующая единице площади конденсатора и определяемая по формуле,

$$C = \varepsilon_a \frac{1}{\delta}$$

где ε_a – абсолютная диэлектрическая проницаемость, δ – расстояние между обкладками конденсатора (в данном случае оно принимается равным толщине двойного электрического слоя).

Таким образом, в соответствии с теорией Квинке-Гельмгольца скачок потенциала в двойном электрическом слое определяется по формуле

$$g = \frac{q\delta}{\varepsilon_a} \quad (5.9)$$

Теорию Квинке-Гельмгольца развили М. Смолуховский и Ж. Перрен, использовавшие ее для описания электрокинетических явлений.

5.3. Электрокинетические явления

В 1809 г. профессор Московского университета Ф. Ф. Рейсса описал два неизвестных ранее явления: движение жидкости через пористую мембрану и движение частичек в воде под действием приложенной разности потенциалов. В опытах Рейсса роль мембраны играл слой песка, а дисперсной фазой, перемещающейся в электрическом поле, служила глинистая суспензия. Первое явление названо *электроосмосом*, второе – *электрофорезом*. В 1852 г. Г. Видеман провел количественное изучение электроосмоса. Г. Квинке в 1859 г. открыл эффект, обратный электроосмосу, а Дорн в 1880 г. обнаружил явление, обратное электрофорезу.

Электрокинетические явления классифицируют следующим образом:

1) *электрокинетические явления первого рода* – относительное перемещение фаз под действием приложенного напряжения; к ним относятся:

а) *электрофорез* – движение частиц дисперсной фазы в неподвижной дисперсионной среде; б) *электроосмос* – движение жидкости относительно неподвижной твердой поверхности пористых мембран;

2) *электрокинетические явления второго рода* – возникновение разности потенциалов вследствие вынужденного относительного движения фаз; различают:

а) потенциал оседания (*эффект Дорна*) – возникновение разности потенциалов при движении частиц в неподвижной жидкости;

б) потенциал протекания (*эффект Квинке*) – возникновение разности потенциалов при движении жидкости относительно неподвижной твердой поверхности.

Схемы приборов для изучения электрокинетических явлений показаны на рис. 33. Установка для изучения электрофореза (рис. 33,а) имеет вид U образной трубки, залитой золем. На золь наслаивают боковую (контактную) жидкость, представляющую собой дисперсионную среду данного золя. В боковую жидкость погружают солевые мостики, создающие электрический контакт золя с неполяризуемыми электродами, состоящими из металла, погружаемого в раствор собственной соли. Широко применяют следующие электроды: медь в растворе CuSO_4 , цинк в растворе ZnSO_4 хлорсеребряный электрод. Прилагаемое извне напряжение постоянного тока измеряют вольтметром. Скорость движения частиц при электрофорезе оценивают по перемещению границы между боковой жидкостью и золем за определенное время. При этом полагают, что все частицы движутся с одинаковой скоростью.

Схема прибора для изучения электроосмоса показана на рис. 33,б. Постоянный ток от источника через неполяризующиеся электроды и солевые мостики подводится к жидкости по обе стороны пористой мембраны. Объем жидкости, прошедшей через мембрану за определенное время, измеряется с помощью градуированной капиллярной трубки. При изучении потенциала протекания (рис. 33,в) жидкость продавливают через мембрану под давлением ΔP . Давление создается баллоном сжатого воздуха, как показано на рис. 33,б, или

насосом. Возникающая разность потенциалов измеряется потенциометром.

Эффект Дорна (потенциал оседания) труднее других электрокинетических явлений поддается количественному изучению, так как возникающая разность потенциалов обычно очень мала. На рис. 33,г показана схема установки, в которой частицы, высыпаемые в дисперсионную среду из воронки, оседают под действием силы тяжести. Электрические схемы измерений потенциала протекания и потенциала оседания одинаковы.

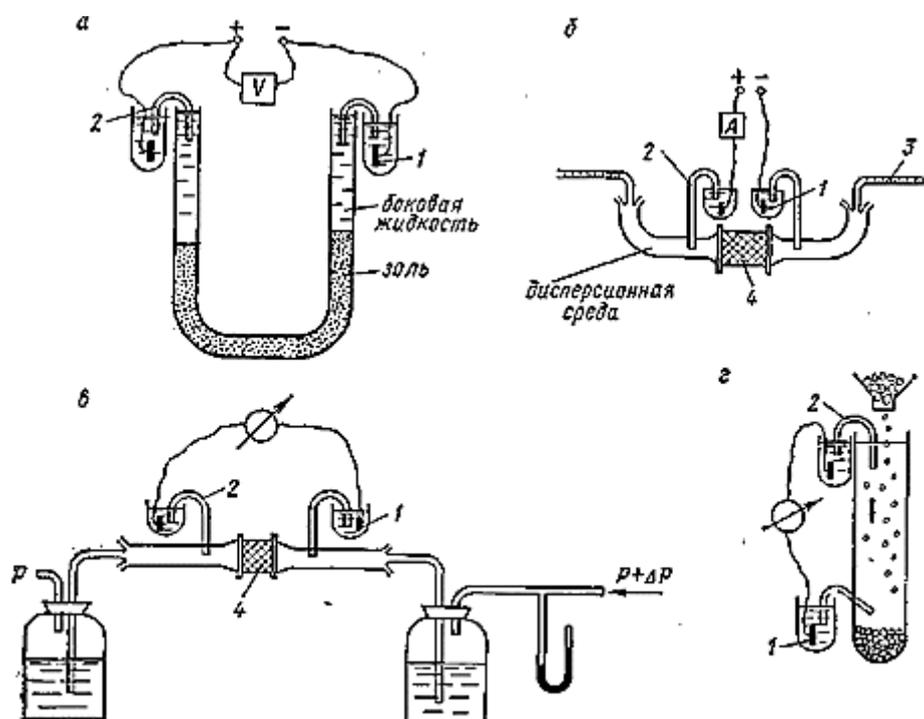


Рис. 33. Схемы устройств для изучения электрокинетических явлений:

- а – электрофореза; б – электроосмоса;
- в – потенциала протекания; г – потенциала оседания;
- 1 – электрод; 2 – солевой мостик;
- 3 – капиллярная трубка; 4 – пористая диафрагма

5.4. Элементарная теория электрокинетических явлений

Первую теорию электрокинетических явлений разработал Гельмгольц, использовавший представления о двойном электрическом слое как о плоском конденсаторе. Экспериментальные основания теории получили при изучении электроосмоса Г. Видеман и Г. Квинке. Они установили следующие закономерности:

- объем жидкости, прошедшей через мембрану за единицу времени и отнесенной к единице силы тока, при прочих равных условиях не зависит от площади и толщины мембраны;
- количество жидкости, прошедшей за единицу времени, прямо пропорционально силе тока;
- количество жидкости, протекающей за единицу времени, снижается по мере увеличения электропроводности раствора.

Приступая к выводу основных уравнений электрофореза и электроосмоса, рассмотрим две модели. Одна из них – пористая мембрана, насквозь пронизанная цилиндрическими капиллярными порами, другая – дисперсная система, содержащая длинные цилиндрические частицы, оси которых совпадают с направлением силовых линий электрического поля (рис. 34).

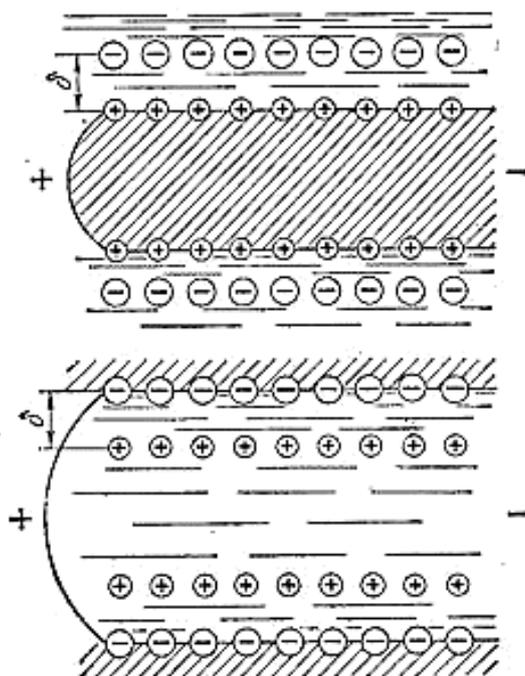


Рис. 34. К выводу уравнений для электрофореза и электроосмоса

Двойной электрический слой будем рассматривать как плоский конденсатор. Другие условия, которые должны выполняться в случае применения получаемых количественных соотношений:

- размеры капилляров или частиц дисперсной фазы значительно превышают толщину двойного электрического слоя;

б) молекулы жидкости настолько прочно прилипают к поверхности, что их скольжение исключено;

в) заряды в системе переносятся жидкостью, содержащей ионы.

Рассчитаем силу электростатического взаимодействия $F_{эл}$, заставляющую перемещаться частицу дисперсной фазы в жидкой среде или, наоборот, жидкость в капилляре мембраны. Для этого воспользуемся уравнением

$$F_{эл} = qEO \quad (5.10)$$

где E – напряженность электрического поля; q – поверхностная плотность заряда; O – площадь поверхности.

Уравнение (5.10) в равной мере применимо для описания электрофоретического движения частиц и электроосмотического движения жидкости. Если скорость движения установилась постоянной, то сила электростатического взаимодействия окажется равной силе сопротивления среды $F_{сопр}$. Последняя может быть найдена по закону Ньютона, который для данного случая запишем в виде

$$F_{сопр} = \eta \frac{\omega}{\delta} O \quad (5.11)$$

где η – вязкость жидкости; ω – относительная скорость перемещения фаз; δ – толщина двойного электрического слоя; O – площадь двойного электрического слоя.

Применяя уравнение (5.11), относительное перемещение фаз можно образно представить так. Жидкая среда, находящаяся внутри двойного электрического слоя, представляет собой как бы «смазку» между двумя поверхностями – положительной и отрицательной частями двойного электрического слоя, так как вне слоя скорости движения фаз постоянны (равны ω или нулю). Вязкость «смазки» и определяет силу сопротивления, которую необходимо преодолеть, перемещая один слой относительно другого. Уравнение (5.11), как и уравнение (5.10), применимо и для электрофоретического движения частиц, и для электроосмотического течения жидкости.

Потенциал, определяемый по электрофоретической скорости частиц и электроосмотическому течению жидкости или измеряемый в

эффектах Квинке и Дорна, получил название *электрокинетического потенциала*. Его обозначают греческой буквой ζ (дзета) и часто называют просто ζ -*потенциалом*.

В соответствии с (5.9), (5.10) и (5.11) получим

$$\varepsilon_a \frac{\zeta}{\delta} E O = \eta \frac{\omega}{\delta} O$$

и

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon_a E} \omega \quad (5.12)$$

$$\omega = \frac{\varepsilon_a E}{\eta} \zeta \quad (5.13)$$

Уравнение (5.13) используется для определения ζ -*потенциала*, если дисперсная фаза состоит из цилиндрических частиц, ориентированных по силовым линиям электрического поля. В других случаях необходимо вводить поправку. В общем случае уравнение, описывающее электрофоретическое движение частиц, следует записывать так:

$$\zeta = f \frac{\eta}{\varepsilon_a E} \omega \quad (5.14)$$

где f — численный множитель, учитывающий форму частиц; его значения: $2/3$ — для сферических частиц, $1/2-1$ — для цилиндрических частиц ($1/2$ — для частиц, ориентированных перпендикулярно направлению силовых линий электрического поля).

Обстоятельный анализ уравнения (5.14) провели Э. Хюккель и Д. Генри. Они показали необходимость учета так называемого *электрофоретического торможения*.

Это явление вызывается движением ионов под действием электрического поля. Увлекая за собой дисперсионную среду в направлении, противоположном движению частицы, ионы создают добавочное сопротивление перемещению частиц.

Переходя к выводу основного уравнения электроосмоса, отметим, что (5.13) справедливо только для описания скорости течения

жидкости в одном капилляре. Объем жидкости, протекающей за единицу времени через капилляр с радиусом r_i , можно определить по формуле

$$V_i = \pi r^2 \omega = \frac{\varepsilon_a E}{\eta} \zeta \pi r_i^2 \quad (5.15)$$

Количество жидкости, протекающей за единицу времени через мембрану в целом, определим как сумму по всем капиллярам

$$V_i = \sum V_i = \frac{\varepsilon_a E}{\eta} \zeta \sum \pi r_i^2 \quad (5.16)$$

Недостаток формулы (5.16) проявляется в том, что в нее входит практически неопределяемая сумма площадей сечения всех капилляров. Чтобы устранить сумму $\sum \pi r_i^2$, воспользуемся следующим приемом. Представим мембрану как параллельно соединенные проводники – капилляры. Электрическое сопротивление мембраны R найдем по формуле

$$\frac{1}{R} \sum \frac{1}{R_i} = \sum \frac{1}{\chi \frac{\pi r_i^2}{l}} = \frac{U}{i} = \frac{El}{i}$$

где R_i – сопротивление одного капилляра; χ – электропроводность жидкости; l – длина капилляра; U – напряжение тока; I – сила тока.

Следовательно,

$$\sum \pi r_i^2 = \frac{i}{E\chi}$$

Окончательно получим

$$V = \frac{\varepsilon_a i}{\chi \eta} \zeta \quad (5.17)$$

$$\zeta = \frac{\chi \eta}{\varepsilon_a i} V \quad (5.18)$$

Уравнения (5.17) и (5.18) выполняются при соблюдении следующих условий:

1) толщина двойного электрического слоя намного меньше радиуса капилляров;

2) электропроводность стенок капилляров ничтожно мала по сравнению с электропроводностью раствора.

Нарушение первого условия имеет место при использовании мембран с очень узкими порами (капиллярами). На рис. 35 схематически показано, как изменяется доля площади, занимаемая двойным электрическим слоем (она заштрихована), в сечении капилляра. С ее ростом уменьшается расход жидкости, протекающей через цилиндр.

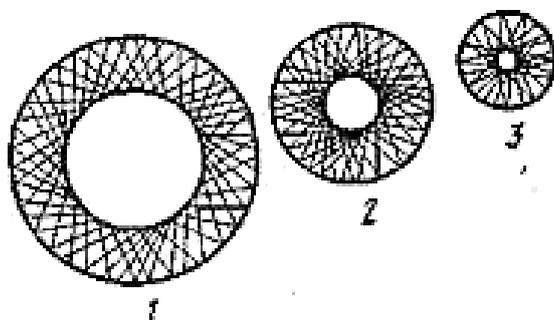


Рис. 35. Изменение доли площади, занимаемой двойным электрическим слоем с уменьшением радиуса капилляра

Вследствие того, что в двойном электрическом слое концентрация ионов выше, чем в растворе, в узких капиллярах концентрация заряженных частиц выше средней концентрации по всему объему жидкости. Поэтому электропроводность растворов в капиллярах превышает среднюю электропроводность жидкости. Это явление называется *поверхностной электропроводностью* и учитывается при более точном описании электроосмотического эффекта.

Если мембрану расположить горизонтально, то можно наблюдать возникновение гидростатического давления, вызванное электроосмосом. Зависимость между электроосмотическим давлением и ζ -потенциалом найдем, приравняв потоки, вызванные электроосмотическим движением и действием гидростатического давления. Первая величина, как было установлено ранее, для одного капилляра может быть найдена по уравнению (5.15)

$$V_i = \frac{\varepsilon_a E}{\eta} \zeta \pi r^2$$

Обратный по направлению поток можно найти, используя уравнение Гагена–Пуазейля

$$V_{i_r} = \frac{\pi r^4}{8\eta l} \Delta P$$

где l – длина капилляра.

Из равенства потоков следует

$$\Delta P = \frac{8\varepsilon_a E l}{r^2} \zeta = \frac{8\varepsilon_a U}{r^2} \zeta \quad (5.19)$$

Электроосмотическое давление ΔP определяется не силой тока, а напряжением U .

Возникновение электроосмотического давления внешне напоминает обычный осмос. Однако следует иметь в виду, что между этими явлениями существует принципиальное различие: осмотическое давление не исчезает при изоляции системы, а электроосмотическое давление связано не с равновесными, а со стационарными процессами и исчезает при отключении источника тока.

5.5. Потенциал протекания

Изучение потенциала протекания представляет большой интерес для понимания некоторых процессов в биологических системах. Известно, что перемещение ионов с жидкостью в организме может служить причиной возникновения биопотенциалов.

При выводе основного уравнения потенциала протекания исходят из равенства «поверхностного» и «объемного» токов. Предполагается, что протекающая через мембрану жидкость увлекает с собой ионы двойного электрического слоя, находящиеся в жидкой фазе. Ионы на твердой поверхности неподвижны. Следовательно, возникает поток заряженных частиц одного знака. Это и есть «*поверхностный*» ток.

Из-за неравномерного распределения ионов по обе стороны мембраны, вызванного их направленным движением с жидкостью,

возникает разность потенциалов. В свою очередь разность потенциалов вызывает движение ионов в объеме капилляра, т.е. вне пределов двойного электрического слоя. Таким путем вызывается «объемный» ток.

Поверхностный ток равен

$$I_{\Pi} = 2\pi r \omega q$$

где r – радиус капилляра; ω – скорость движения ионов двойного электрического слоя; q – поверхностная плотность зарядов.

Скорость движения ионов равна скорости течения жидкости на расстоянии δ (толщина двойного электрического слоя) от поверхности. Ее можно найти по уравнению

$$\omega = \frac{[r^2 - (r - \delta)^2]}{4\eta l} \Delta P$$

С учетом того, что $r \gg \delta$, получим

$$\omega = \frac{\delta r}{2\eta l} \Delta P \quad (5.20)$$

$$I_{\Pi} = \frac{\pi r^2 \delta q}{\eta l} \Delta P \quad (5.21)$$

Объемный ток I равен (в соответствии с законом Ома)

$$i = \frac{U}{R} = \frac{\pi r^2 \chi U}{l} \quad (5.22)$$

Отсюда разность потенциалов U равна (при равенстве токов $I_{\Pi} = i$):

$$U = \frac{\delta q}{\chi \eta} \Delta P$$

Рассматривая двойной электрический слой как плоский конденсатор, окончательно получим

$$U = \frac{\varepsilon_a \zeta}{\chi \eta} \Delta P \quad (5.23)$$

где U – потенциал протекания; ΔP – разность давлений жидкости по обе стороны мембраны.

Сравнивая (5.23) с уравнением электроосмотического давления, получим

$$\frac{V \Delta P}{iU} = 1 \quad (5.24)$$

Соотношение (5.24) неоднократно проверялось экспериментально. В частности, Булл, работая с частицами стекла, покрытыми белком, получил мембраны, для которых отношение оказалось 0,99.

5.6. Теория строения двойного электрического слоя

Гуи – Чепмена

Теория строения двойного электрического слоя, предложенная Квинке, Гельмгольцем и развитая Перреном, Смолуховским, дала возможность вычислить ζ -потенциал на основе изучения электрокинетических явлений и смогла объяснить некоторые результаты экспериментов, например соотношение (5.24). Однако некоторые экспериментальные факты не нашли отражения в теории Квинке–Гельмгольца. Из них в первую очередь следует отметить влияние концентрации электролитов на величину ζ -потенциала. В этом отношении активны не только ионы, входящие в состав двойного электрического слоя, но и другие ионы, присутствующие в жидкости (индифферентные ионы).

Типичные случаи влияния концентрации электролитов на электрокинетический потенциал (на примере стекла) показаны на рис. 36. Как видно на рисунке, действие ионов крайне разнообразно. Некоторые из них не только снижают абсолютную величину ζ -потенциала, но и меняют знак (например, Fe^{3+}). Изменение знака ζ -потенциала с введением в среду электролита в соответствующей концентрации называется *перезарядкой*. Это явление показывает, что между элек-

трокинетическим потенциалом и гальваническим потенциалом нет однозначной зависимости.

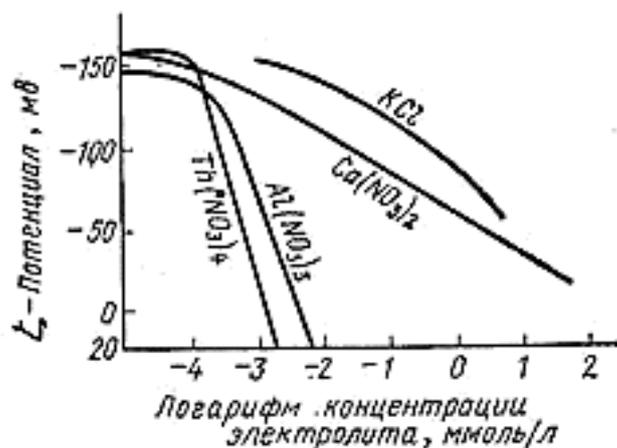


Рис. 36. Влияние электролитов на электрокинетический потенциал

Теория, учитывающая влияние ионной силы растворов, была создана Л. Гуи и независимо от него Д. Чепменом. При создании ее авторы использовали представления статистической термодинамики. По их теории, двойной электрический слой устроен следующим образом. Часть ионов находится на поверхности в виде плоского слоя. Эти ионы называются *потенциалопределяющими*. Вторая часть слоя состоит из ионов противоположного знака, находящихся в жидкости. Они называются *противоионами*.

Особенность теории Гуи–Чепмена по сравнению с теорией Гельмгольца заключается в том, что слой противоионов предполагается не плоским, а размытым, причем концентрация зарядов в нем плавно падает с увеличением расстояния от поверхности. Слой противоионов в теории Гуи–Чепмена называется *диффузным слоем*. Его формирование определяется двумя противоположными процессами: притяжением ионов к поверхности за счет электростатического взаимодействия, в связи с чем концентрация их у поверхности должна возрастать, и оттоком ионов из области высоких концентраций, т.е. вблизи поверхности, в объем в результате диффузии. На рис. 37 показано, как изменяется с расстоянием концентрация противоионов и потенциал при таком строении двойного электрического слоя.

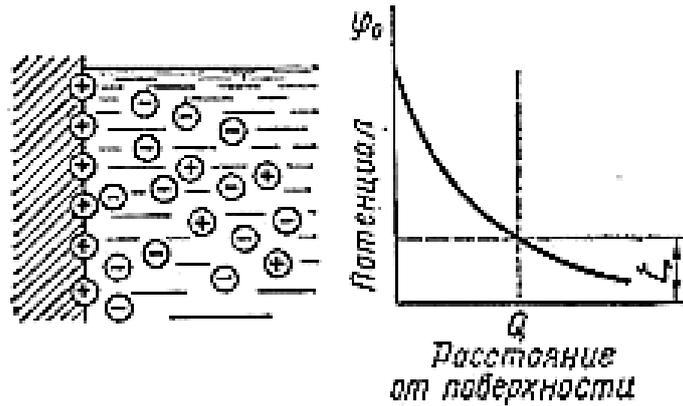


Рис. 37. Схема строения двойного электрического слоя по Гуи и Чепмену

Если воспользоваться распределением Больцмана, то концентрацию анионов в любой точке диффузного слоя можно определить по уравнению

$$C_- = C_{-, \infty} e^{+\frac{z F \varphi}{RT}}$$

где $C_{-, \infty}$ – концентрация ионов в объеме (на «бесконечном» удалении от заряженной поверхности); F – число Фарадея; φ – разность потенциалов в данной точке и в объеме жидкости (на «бесконечном» удалении от поверхности); z – валентность анионов.

Концентрация катионов в этой же точке равна

$$C_+ = C_{+, \infty} e^{-\frac{z_+ F \varphi}{RT}}$$

где $C_{+, \infty}$ – концентрация катионов в объеме раствора.

Для простоты положим, что в растворе находится одновалентный электролит, диссоциирующий с образованием единично заряженных катиона и аниона. В этом случае $C_{-, \infty} = C_{+, \infty} = C_{\infty, z} = 1$. Объемная плотность заряда в точке диффузного слоя равна

$$\rho = F(c_+ - c_-) = F c_{\infty} (e^{-\frac{F \varphi}{RT}} - e^{+\frac{F \varphi}{RT}}) \quad (5.25)$$

Зависимость плотности от потенциала устанавливается также уравнением Пуассона

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = \frac{\rho}{\varepsilon_a} \quad (5.26)$$

где x , y и z – декартовы координаты.

Если принять диффузный слой очень малым по сравнению с радиусом кривизны поверхности, можно воспользоваться одной координатой – расстоянием x от поверхности. При таком допущении

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_a} \quad (5.26 \text{ а})$$

Учитывая (5,25), получим

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{F c_\infty}{\varepsilon_a} \left(e^{-\frac{F\varphi}{RT}} - e^{+\frac{F\varphi}{RT}} \right) \quad (5.27)$$

Граничными условиями для решения уравнения (5.27) являются:

$$x \rightarrow \infty \quad \varphi \rightarrow 0 \quad \frac{d\varphi}{dx} \rightarrow 0$$

Решение уравнения (5.27) при этих условиях таково:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\sqrt{\frac{2RT}{\varepsilon_a}} c_\infty \left(e^{+\frac{F\varphi}{2RT}} - e^{-\frac{F\varphi}{2RT}} \right) \quad (5.28)$$

Для бинарных электролитов, образующих ионы валентности z , получается

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\sqrt{\frac{2RT}{\varepsilon_a}} c_\infty \left(e^{+\frac{zF\varphi}{2RT}} - e^{-\frac{zF\varphi}{2RT}} \right) \quad (5.29)$$

Анализ уравнений, полученных в соответствии с теорией Гуи–Чепмена, позволяет сделать следующие выводы:

- концентрация противоионов падает с увеличением расстояния от поверхности, причем толщина диффузного слоя убывает обратно пропорционально $\sqrt{C_\infty}$;
- при равной концентрации большее воздействие на толщину диффузного слоя оказывают ионы, валентность которых выше.

«Толщина» диффузного слоя – понятие условное, так как диффузный слой предполагается непрерывным. Тем не менее существует количественная оценка. Ее мы введем следующим путем. Поверхностная плотность потенциалопределяющих ионов

$$q = - \int_0^\infty \rho dx \quad (5.30)$$

Знак минус показывает, что диффузный слой и слой потенциалопределяющих ионов состоят преимущественно из частиц, заряженных разноименно. В соответствии с уравнением Пуассона и уравнением (5.29)

$$q = - \int_0^\infty \varepsilon_a \frac{d^2 \varphi}{dx^2} dx = -\varepsilon_a \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0} \quad (5.31)$$

$$q = \sqrt{2RT\varepsilon_a c_\infty} \left(e^{+\frac{zF\varphi_0}{2RT}} - e^{-\frac{zF\varphi_0}{2RT}} \right) \quad (5.32)$$

Разлагая степенные функции в ряд и ограничиваясь первыми членами ряда, так как поверхностный потенциал φ_0 достаточно мал, получим

$$q = \sqrt{2RT\varepsilon_a c_\infty} \frac{zF\varphi_0}{RT} = \sqrt{\frac{2z^2\varepsilon_a F^2}{RT}} c_\infty \varphi_0$$

Обозначим

$$\sqrt{\frac{2z^2 F^2}{\varepsilon_a RT}} c_\infty = \frac{1}{\delta^*} \quad (5.33)$$

Тогда плотность заряда определится по формуле

$$q = \frac{\varepsilon_a}{\delta^*} \varphi_0 \quad (5.34)$$

Сравнивая с (5.9), можно видеть, что δ^* играет в (5.34) ту же роль, что и толщина двойного электрического слоя в теории Квинке–Гельмгольца. Поэтому δ^* называют «толщиной» диффузного слоя.

Емкость диффузного слоя можно определить по формуле

$$C = \frac{\varepsilon_a}{\delta^*} \quad (5.35)$$

Сравнение результатов расчета по (5.35) с экспериментальными данными показало расхождение в 10 раз. Кроме того, теория Гуи–Чепмена не объясняет явления перезарядки и не дает четкого ответа на вопрос: что представляет собой ζ -потенциал? По теории Гуи–Чепмена, возникновение электрокинетического потенциала объясняется тем, что при относительном перемещении фаз слой жидкости определенной толщины прочно удерживается на твердой поверхности. Потенциал в плоскости разрыва такого пограничного слоя соответствует ζ -потенциалу. Плоскость разрыва, разделяющая слои покоящейся и движущейся жидкости, иногда называют *плоскостью скольжения*.

5.7. Строение двойного электрического слоя по теории Штерна

В теории двойного электрического слоя, предложенной О. Штерном, используются следующие предпосылки. Формирование слоя противоионов определяется не только электростатическим взаимодействием их с заряженной поверхностью, но и адсорбцией. Предполагается, что адсорбционные силы действуют на очень коротких расстояниях, поэтому за первым слоем противоионов их влиянием можно пренебречь. Теория также учитывает, что как бы ни были малы противоионы, они все же имеют конечные размеры. Следовательно, первый слой противоионов начинается не у самой поверхности, а

на некотором отдалении (упрощенно можно считать это расстояние равным радиусу противоиона). Соотношение между электростатическими и адсорбционными силами определяет концентрацию и даже заряд ионов у поверхности. Если адсорбционная способность противоионов велика, то под совместным действием адсорбционных и электростатических сил возрастает концентрация в первом слое. В тех случаях, когда адсорбционные силы превышают силы электростатического притяжения, первый слой может состоять из ионов, одноименных с потенциалопределяющими.

Особенности образования первого слоя ионов в жидкости отражены в его названии – *адсорбционный слой*. За пределами адсорбционного слоя начинается *диффузный слой*. Диффузный слой, по теории Штерна, обладает теми же свойствами, что и диффузный слой по теории Гуи–Чепмена: повышение концентрации электролитов приводит к его сжатию, причем способность ионов сжимать диффузный слой возрастает с увеличением их валентности. Строение двойного электрического слоя в соответствии с теорией Штерна показано на рис. 38.

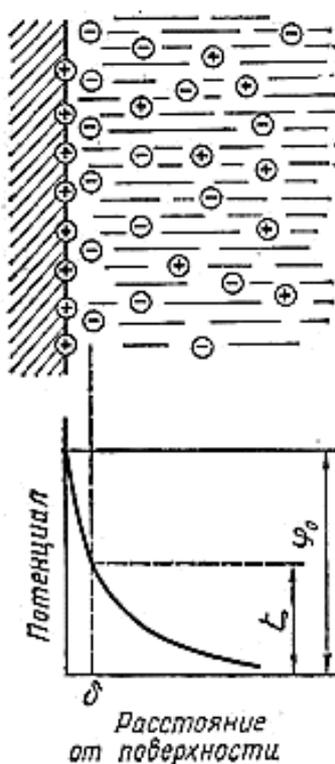


Рис. 38. Схема строения двойного электрического слоя по Штерну

Теория Штерна дала объяснение явлению перезарядки поверхности. Этот эффект вызывается адсорбцией на поверхности ионов, одноименных с потенциалопределяющими (рис. 39).



Рис. 39. Явление перезарядки поверхности

Значительным достижением теории Штерна является четкое определение ζ -потенциала. *Электрокинетический потенциал* равен скачку потенциала на границе адсорбционного и диффузионного слоев по сравнению с объемом раствора. Это определение означает, что под действием внешнего электрического поля перемещаются ионы диффузного слоя, а ионы адсорбционного слоя удерживаются на поверхности. Важнейшее следствие теории Штерна: зависимость ζ -потенциала от адсорбционной способности ионов было подтверждено многочисленными экспериментами. В заключение отметим, что теория Штерна разрешила проблему соотношения между гальвани- и ζ -потенциалом, чего нельзя было сделать в рамках предшествующих теорий.

5.8. Строение коллоидной мицеллы

Теория двойного электрического слоя Штерна дала возможность объяснить строение частиц дисперсной фазы.

Использованные при описании способов получения коллоидных систем сведения о коллоидных частицах требуют уточнения. Указывая, например, что при взаимодействии йодистого калия с азотнокислым серебром можно получить золь йодистого серебра, мы упрощенно характеризуем состав дисперсной фазы. Кроме йодистого серебра,

составляющего основную массу дисперсной фазы, в нее включаются и другие вещества, которые могут существенным образом влиять на свойства золя.

В полярных жидкостях твердая фаза всегда окружена двойным электрическим слоем. Комплекс – кристаллик дисперсной фазы с окружающим его двойным электрическим слоем – называется *мицеллой*. Твердая фаза, находящаяся внутри мицеллы, называется (по предложению Н. П. Пескова) *агрегатом*, а комбинация агрегата с потенциалопределяющими ионами – *ядром мицеллы*. Ядро с адсорбционным слоем образуют частицу, которая окружена диффузным слоем. На рис. 40 показана схема строения мицеллы золя йодида серебра, получаемого при некотором избытке KI.

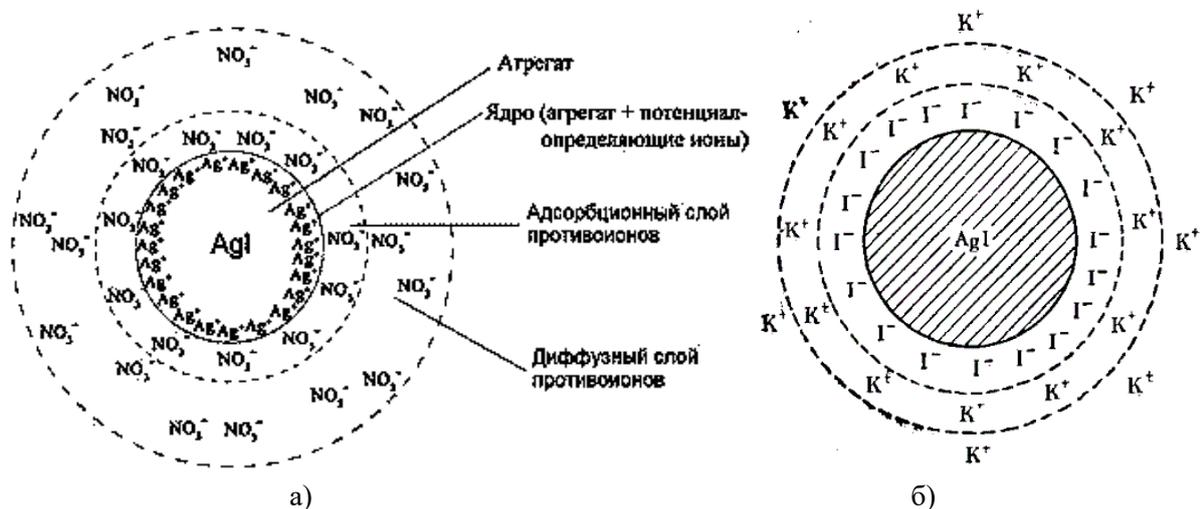


Рис. 40. Схема строения коллоидной мицеллы золя йодида серебра: а – получаемого при избытке AgNO_3 ; б – получаемого при избытке KI

Разумеется, мицелла не имеет строго определенного состава. Тем не менее ее состав можно представить в виде следующей формулы:



где m – число молекул AgI ; n – число потенциалопределяющих ионов йода.

Число ионов, входящих в диффузный слой, определяется из условия электронейтральности мицеллы в целом. Общее количество противоионов K^+ также равно n , но часть их них ($n - x$) входит в адсорбционный слой и прочно связана с ядром мицеллы, другая часть x – противоионы диффузного слоя.

Величины m , n , x в зависимости от условий могут изменяться, но, как правило, $m > n$.

На основании обширного экспериментального материала Ф. Панет и К. Фаянс сформулировали правило: *на поверхности твердого вещества предпочтительно адсорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку или образующие с нонами, входящими в состав кристаллической решетки, наиболее трудно растворимые соединения.*

Поясним правило Панета–Фаянса следующими примерами. Заряд ядра мицеллы золя йодида серебра, получаемого по реакции AgNO_3 с KI при избытке последнего, отрицательный, так как кристаллическую решетку достраивать могут ионы I^- . При избытке AgNO_3 ядро приобретает положительный заряд, поскольку из всех ионов, остающихся в растворе, кристаллическую решетку могут достраивать только ноны Ag^+ . Приведем схематические формулы мицелл этих зольей:



В данном случае потенциалопределяющими ионами будут ионы йода, а противоионами – ионы калия



В приведенных примерах кристаллическую решетку могут достраивать ноны, входящие в ее состав. Кроме них способностью достраивать кристаллическую решетку обладают ионы, изоморфные с ионами, входящими в состав кристалла.

Экспериментально подтверждены изложенные предположения о строении мицелл. Так, при электрофорезе частицы золя йодида калия, полученного при избытке KI , перемещаются к аноду, частицы, полученные при избытке AgNO_3 – к катоду.

6. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

Коллоидные системы, характеризующиеся слабым взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды (*лиофобные коллоиды*), отличаются принципиальной неустойчивостью и склонностью к уменьшению дисперсности со временем. Скорость процесса укрупнения частиц колеблется в очень широких пределах. Известны, например, золи золота, сохраняющиеся без видимых изменений десятки лет, и такие же золи, разрушающиеся в течение нескольких секунд при введении определенных веществ. Между термодинамической неравновесностью золей и скоростью их разрушения нет определенной зависимости. Характер временных изменений в системах можно установить только, изучая механизм укрупнения частиц в золях.

Существуют два пути уменьшения дисперсности. Один из них – «поглощение» крупными частицами мелких в результате перекристаллизации (мелкие частицы лучше растворимы, чем крупные). Другой путь – слипание частиц дисперсной фазы друг с другом. Последнее явление встречается чаще и называется *коагуляцией*. Изменение дисперсности в процессе коагуляции можно обнаружить по увеличению мутности систем. Коагуляция высокодисперсных золей металлов сопровождается изменением окраски, например, от красной до синей в случае золя золота.

Изучение коагуляции представляет исключительный интерес, так как предотвращение ее в одних условиях и, наоборот, ускорение в других имеет практическое значение. Наибольшее число исследований посвящено коагуляции гидрозолей под действием электролитов.

6.1. Основные закономерности коагуляции под действием электролитов

Изменение устойчивости золей при изменении содержания в них электролитов было известно уже первым исследователям коллоидных систем (Ф. Сельми, Т. Грэм, М. Фарадей, Г. И. Борщов). В дальнейшем благодаря работам Г. Шульца, У. Гарди, Г. Пиктона, О. Линдера, Г. Фрейндлиха, В. Паули, Г. Кройта, Н. П. Пескова, А. В. Думанского и др. был накоплен обширный экспериментальный материал и сделаны основные теоретические обобщения. Огромный вклад в развитие теории электролитной коагуляции внесли советские уче-

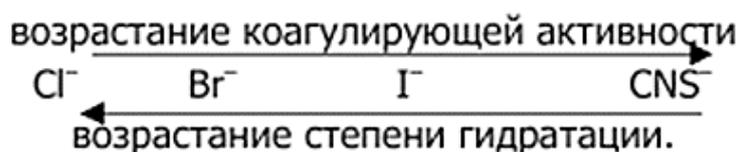
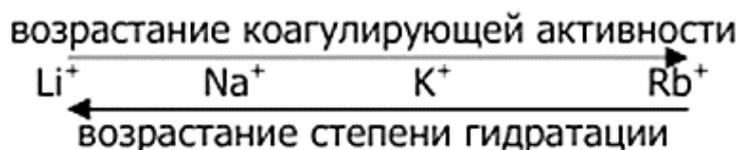
ные Б. В. Дерягин с сотрудниками, Г. А. Ребиндер и его школа, Ю. М. Глазман и др. Экспериментально установленные закономерности при коагуляции электролитами, известные под названием *правил коагуляции*:

1) коагуляцию вызывают любые электролиты, но с заметной скоростью она начинается лишь при достижении определенной концентрации; минимальная концентрация электролита, при превышении которой наблюдается коагуляция, называется «*порогом коагуляции*»;

2) коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы, причем его коагулирующая способность выражается тем сильнее, чем выше валентность; эта закономерность называется *правилом Шульце–Гарди*, так как она впервые была установлена Шульце в 1882 г. и дополнена Гарди в 1900 г. при изучении коагуляции гидрозолей сернистого мышьяка;

3) в ряду органических ионов коагулирующее действие возрастает с повышением адсорбционной способности;

4) в ряду неорганических ионов одинаковой валентности их коагулирующая активность возрастает с уменьшением гидратации; например, в ряду одновалентных катионов и анионов коагулирующая активность и гидратация изменяются следующим образом:



Подобные ряды, в которых располагаются ионы одинаковой валентности по уменьшению степени гидратации, называются *лиотропными рядами*, или *рядами Гофмейстера*;

5) очень часто началу коагуляции соответствует снижение ζ -потенциала до критической величины (около 0,03 В);

6) в осадках, получаемых при электролитной коагуляции, всегда присутствуют ионы, вызывающие ее; например, при коагуляции золя

сернистого мышьяка, частицы которого имеют отрицательный заряд, хлоридом бария в осадке содержится некоторое количество Ba^{2+} .

Теоретическое изучение коагуляции преследует цель решить две задачи:

- 1) выяснить условия, обеспечивающие агрегативную устойчивость зольей;
- 2) исследовать скорость коагуляции в системах, полностью или частично потерявших устойчивость.

Решение последней задачи оказалось легче. Уже в начале XX в. Смолуховский разработал теорию кинетики коагуляции вполне удовлетворительно согласующуюся с экспериментом

6.2. Кинетика коагуляции

Скорость коагуляции подобно химической реакции характеризуется изменением числа частиц за единицу времени. Так же, как и в химической кинетике, она равна производной частичной концентрации по времени, взятой со знаком минус.

На рис. 41 показана зависимость скорости коагуляции от концентрации коагулирующего электролита. Условно график на рисунке можно разделить на три области. Область 1 характеризуется ничтожно малой скоростью коагуляции, и золь можно считать практически устойчивым, в области 2 скорость коагуляции возрастает с повышением концентрации электролита. В области 3 скорость коагуляции практически не зависит от концентрации электролита. Область 2 называется областью *медленной коагуляции*, область 3 – областью *быстрой коагуляции*. Теория быстрой коагуляции была разработана Смолуховским. Предполагается, что в области быстрой коагуляции любое столкновение частиц приводит к их слипанию. Число столкновений в единицу времени определяется интенсивностью броуновского (теплого) движения частиц.

Смолуховский исходил из представлений о существовании вокруг частиц силового поля. Если шарообразная частица имеет радиус R , а расстояние, на котором от поверхности действуют силы притяжения, равно a , то силовое поле ограничено сферой, радиус которой $(R+a)$. Эта сфера называется *сферой притяжения*. По Смолуховскому, для коагуляции достаточно, чтобы сферы притяжения двух частиц перекрывались.

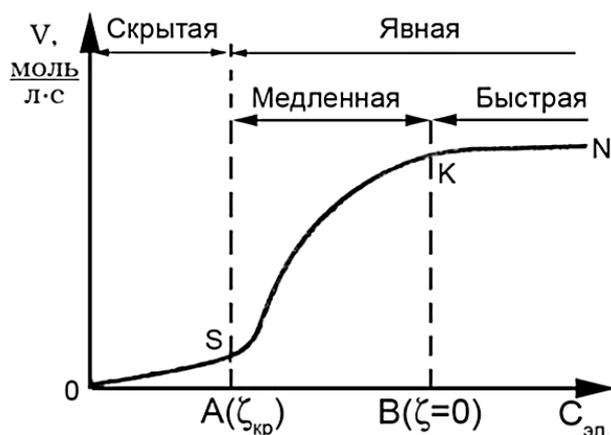


Рис. 41. Кривая скорости коагуляции в зависимости от концентрации электролита

Коагуляцию можно сравнивать с необратимыми химическими реакциями. Сходство этих процессов настолько велико, что для количественного описания коагуляции можно воспользоваться уравнением формальной химической кинетики. Будем придерживаться следующей схемы:

- при столкновении двух частиц, из которых состоял золь до начала коагуляции (они будут называться *первичными частицами*), появляются более крупные частицы, называемые *вторичными*;
- при столкновении вторичных частиц с первичными по являются *третичные частицы*;
- частицы более высокого, четвертого, порядка образуются либо в результате слипания двух вторичных частиц, либо третичной частицы с первичной; подобные процессы приводят к образованию частиц большей кратности.

Обозначим через $n_1, n_2, n_3 \dots, n_i$ соответственно концентрации первичных, вторичных, троичных, i -той кратности частиц. Общая концентрация частиц всех порядков (кратности) в системе

$$n = \sum n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i + \dots$$

Полагая, что при любом столкновении частиц уменьшается частичная концентрация в системе, запишем уравнение скорости этого процесса как реакции второго порядка

$$-\frac{d \sum n_i}{dt} = k \left(\sum n_i \right)^2 \quad (6.1)$$

где k – константа скорости.

Смолуховский установил, что на константу k влияют интенсивность броуновского движения, мерой которого может служить коэффициент диффузии D , и радиус сферы притяжения $(R+a)$. Зависимость между ними можно представить следующим образом:

$$k = 8\pi D(R + a) \quad (6.2)$$

Граничными условиями при решении уравнения (6.1) являются равенство суммы n_1 исходной частичной концентрации n_0 в начальный момент времени (при $t = 0$). Решение уравнения (6.1) таково:

$$\sum n = n_0 \frac{1}{1 + kn_0 t} \quad (6.3)$$

Чаще уравнению (6.3) придают более удобную для экспериментальной проверки форму, вводя время половинной коагуляции, т.е. время, за которое частичная концентрация уменьшается в два раза и становится равной $n_0/2$. Подставляя $n_0/2$ вместо n и $t_{1/2}$ вместо t , получим

$$\sum n = n_0 \frac{1}{1 + t/t_{1/2}} \quad (6.4)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{kn_0} \quad (6.5)$$

Проверку уравнения (6.4) провел путем счета частиц в поле зрения ультрамикроскопа Р. Зигмонди. Именно Зигмонди обратился к Смолуховскому с предложением разработать теорию коагуляции и впервые подтвердил ее применимость. Впоследствии уравнение (6.4) проверяли А. Вестгрен, П. Туорила, Г. Кройт и др. Совпадение теории с экспериментом оказалось вполне удовлетворительным.

Смолуховский вывел также уравнение, позволяющее оценить изменение в процессе коагуляции концентраций частиц любой кратности. Если кратность n , то концентрация частиц с этой кратностью

$$n_m = n_0 \frac{(t/t_{1/2})^{m-1}}{(1 + t/t_{1/2})^{m+1}} \quad (6.6)$$

На рис. 42 представлены кривые, характеризующие изменение концентрации частиц во времени от начала коагуляции. Зависимость $n = f(t)$ иллюстрирует кинетику процесса быстрой коагуляции (по Смолуховскому). Для двойных ($n = 2$), тройных ($n = 3$), четверных ($n = 4$) и более крупных агрегатов из частиц дисперсной фазы характерно наличие максимума. Как видно на рисунке общее число частиц непрерывно уменьшается. Еще быстрее убывает количество первичных (ординарных) частиц. Концентрации частиц, начиная со второго порядка, проходят через максимум. При переходе к более крупным частицам максимум на кривых снижается по величине и его положение смещается в сторону более высоких значений времени коагуляции t .

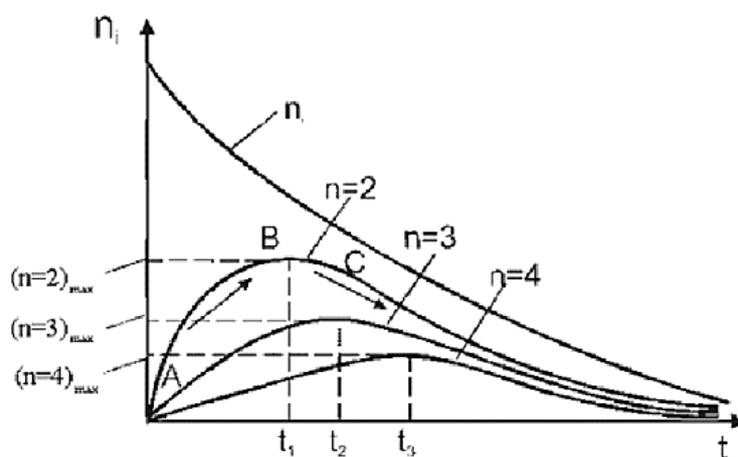


Рис. 42. Коагуляционные кривые

Механизм коагуляции по Смолуховскому практически не отличается от механизма химических реакций второго порядка. Коагуляция происходит за определенный промежуток времени и характеризуется определенной скоростью, которая равна числу частиц, соединившихся в единицу времени.

При этом теория Смолуховского имеет ограничения, которые вызваны следующими причинами:

1) теория разработана для быстрой коагуляции, т.е. для случая, когда любое перекрытие сфер притяжения приводит к слипанию частиц;

2) при выводе основных уравнений предполагалось, что все первичные частицы имеют сферическую форму только одного радиуса, т.е. золь монодисперсный.

Г. Мюллер распространил теорию на случай полидисперсных систем и систем с палочкообразными и пластинчатыми частицами. В соответствии с теорией Мюллера в полидисперсных системах коагуляция протекает быстрее, чем предсказывает теория Смолуховского. Отклонение формы частиц от сферической также способствует повышению скорости коагуляции, так как, кроме поступательного броуновского движения, к столкновениям приводит вращательное броуновское движение. Теоретические предположения Мюллера экспериментально подтверждаются работами Вигнера, Туорила, Маршала.

При направленном движении частиц полидисперсной суспензии под действием силы тяжести или центробежной силы их скорости неодинаковы. Вследствие этого возрастает число столкновений между частицами (более быстрые крупные частицы как бы натываются на мелкие) и повышается скорость коагуляции. С этим явлением, называемым *ортокинетической коагуляцией*, необходимо считаться при седиментационном и центрифугальном анализе.

Смолуховский предпринял попытку распространить теорию на область медленной коагуляции. С этой целью он ввел коэффициент α , учитывающий эффективность столкновений взаимодействующих частиц. Если каждое столкновение вызывает слипание частиц, то α принимается равным 1 (быстрая коагуляция). Для медленной коагуляции $0 < \alpha < 1$. Уравнение с поправочным коэффициентом для медленной коагуляции имеет вид

$$\sum n = n_0 \frac{1}{1 + \alpha k n_0 t} \quad (6.7)$$

Уравнение (6.7) не всегда удовлетворительно согласуется с экспериментом. Кроме того, зависимость между коэффициентом α и свойствами золя не имеет количественного выражения.

6.3. Современные представления об агрегативной устойчивости лиофобных коллоидов

Проблема устойчивости центральная в коллоидной химии. Одним из первых на ее теоретическое и практическое значение указал Н. П. Песков. Способность лиофобных коллоидных систем сопротивляться агрегации частиц объясняется, в соответствии с убеждениями Н. П. Пескова, присутствием, кроме дисперсной фазы и дисперсионной среды, третьего фактора – *стабилизатора*. Роль стабилизатора, который находится в растворенном состоянии, сводится к созданию вокруг частицы *сольватного слоя*. П. А. Ребиндер указывает, что существование развитых сольватных оболочек является механическим барьером, препятствующим коагуляции.

Процессы, способствующие *лиофилизации*, т.е. усилению сольватации коллоидных частиц, повышают устойчивость зольей. Спустя время Ю. М. Глазман показал, что лиофилизация в результате адсорбции поверхностно-активных веществ коллоидными частицами резко повышает порог коагуляции. Количественные соотношения, характеризующие устойчивость лиофобных зольей, в удовлетворительном согласии с экспериментом были получены на основе физической теории устойчивости, развитию которой способствовали работы В. В. Дерягина и его школы. Поведение коллоидных систем определяется в соответствии с этой теорией соотношением сил взаимного притяжения и отталкивания частиц.

6.4. Физическая теория устойчивости и коагуляции электролитами

Проанализируем, как изменяется энергия взаимодействия в зависимости от расстояния между двумя частицами. Построим графики, характеризующие отдельно энергию притяжения и энергию отталкивания как функции расстояния. Общую энергию взаимодействия можно получить сложением ординат. На рис. 43 показаны такие графики, часто называемые *потенциальными кривыми*. При их построе-

нии придерживаются условия: энергия отталкивания считается положительной, а энергия притяжения – отрицательной.

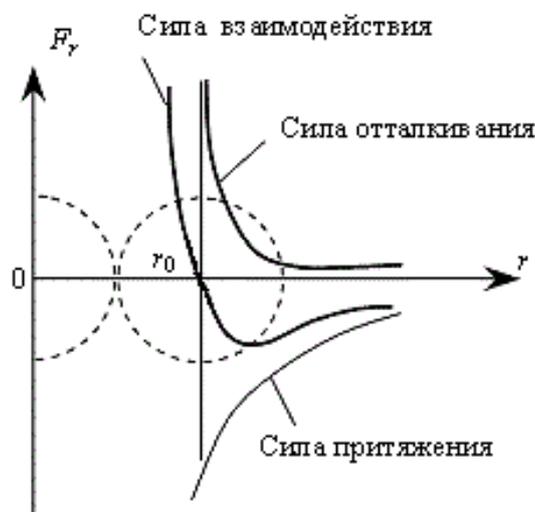


Рис. 43. Потенциальные кривые

Силы отталкивания не проявляются до тех пор, пока мицеллы находятся на столь значительном расстоянии, что их диффузные слои (ионные атмосферы) не перекрываются. С перекрытием ионных атмосфер появляется электростатическое взаимодействие между противоионами и происходит их перераспределение. Природа сил отталкивания, возникающих при сближении мицелл, сложнее, чем просто кулоновское взаимодействие. В. В. Дерягин показал, что в этом случае появляются особого рода силы, называемые *расклинивающим давлением*.

Энергию отталкивания, связанную с действием расклинивающего давления, вычислим для модели, представляющей собой две заряженные большие параллельные пластины в большом по сравнению с их размерами резервуаре. Между пластинами находится тонкий слой жидкости, соединенный с остальным объемом. Обе пластины удерживаются под действием давления P . Условием механического равновесия слоев является равенство по абсолютной величине двух сил: dP – силы расклинивающего давления, отнесенной к единице площади, и $rd\phi$ – силы взаимодействия, также отнесенной к единице площади. Так как направление этих сил противоположно, то

$$dP + \rho d\varphi = 0 \quad (6.8)$$

Обозначим давление в плоскости, находящейся на равном расстоянии l от пластинок, через P_l , а давление в объеме вне пластинок – через P_0 . Расклинивающее давление равно их разности

$$\pi = P_l - P_0 \quad (6.9)$$

Потенциалы в срединном слое примем φ_i ; потенциал в пространстве вне пластинок равен нулю. Поэтому, интегрируя (6.8), получим

$$\pi = P_l - P_0 = \int_0^{\varphi_i} \rho d\varphi \quad (6.10)$$

Плотность заряда можно найти, пользуясь уравнением (5.25). В данном случае предположим, что в растворе содержится бинарный электролит, образующий пары с зарядом z . Разлагая показательные функции в ряд и ограничиваясь первыми членами, получим

$$\rho = -2zF c_\infty \frac{zF}{RT} \varphi \quad (6.11)$$

$$\pi = - \int_0^{\varphi_i} 2zF c_\infty \frac{zF}{RT} \varphi = \frac{(zF \varphi_i)^2}{RT} c_\infty \quad (6.12)$$

Потенциальную энергию отталкивания U_0 можно вычислить по уравнению

$$U_0 = 2 \int_l^\infty \pi dl \quad (6.13)$$

Б. В. Дерягин с сотрудниками измерил расклинивающее давление в двусторонних пленках растворов электролитов в воде. При низких концентрациях электролитов (6.12) выполняется удовлетвори-

тельно. Дерягин рассчитал также энергию отталкивания двух сферических частиц.

Второй род сил, влияющих на устойчивость золя, – силы притяжения между частицами. Они имеют ту же природу, что и силы, действующие между нейтральными молекулами. Существованием этих сил Ван-дер-Ваальс объяснял свойства реальных газов и жидкостей. Возникновение межмолекулярных сил обусловлено взаимодействием диполей (*эффект Дебая*), поляризацией одной молекулы другой (*эффект Кеезома*) и особого рода взаимодействием, которое объяснимо в рамках квантовой механики. Последний тип сил, называемых *дисперсионными силами Лондона*, связан с наличием в нейтральных атомах и молекулах мгновенных диполей. Взаимодействие таких диполей, являющихся результатом движения электронов в атомах и молекулах, не зависит от постоянных диполей и служит причиной их взаимного притяжения. Ф. Лондон показал, что такой тип взаимодействия превосходит эффекты Дебая и Кеезома. Энергия лондоновского взаимодействия между двумя атомами, находящимися на расстоянии r , обратно пропорциональна r^6 . В отличие от сил Дебая и Кеезома силы Лондона мало зависят от присутствия других молекул. Поэтому при расчетах энергию притяжения коллоидных частиц находят суммированием (или интегрированием) всех лондоновских взаимодействий между ними.

Расчеты показывают, что силы отталкивания возрастают с уменьшением расстояния значительно медленнее сил притяжения; на относительно больших расстояниях преобладают силы отталкивания, на коротких – силы притяжения. Таким образом, результирующая кривая энергии взаимодействия оказывается с максимумом при средних расстояниях. Максимум представляет собой тот барьер, который должны преодолевать молекулы, чтобы произошло их слипание. Совпадение максимума потенциальной кривой с осью абсцисс отвечает началу быстрой коагуляции. Б. В. Дерягин и Л. Д. Ландау теоретически показали, что результирующее столкновение частиц происходит при концентрации коагулирующего электролита не меньше

$$c_k = A \frac{(kT)^5}{e^6 z^6} \quad (6.14)$$

где A – постоянная, зависящая от отношения заряда катиона к заряду аниона и от диэлектрической проницаемости среды; k – константа Больцмана; e – заряд электрона; z – валентность коагулирующего иона.

Уравнение (6.14) является теоретическим обоснованием правила Шульце–Гарди и находится в полном согласии с экспериментальными данными.

Б. В. Дерягин с сотрудниками рассматривал влияние разнообразных факторов на критическую концентрацию электролитов. В последнее время Дерягин и В. М. Муллер показали, что эта величина зависит от размеров частиц золя, причем большим радиусам соответствуют меньшие концентрации.

6.5. Пептизация

Пептизацией называется расщепление коагулята на первичные частицы с образованием золя. Она противоположна коагуляции. Однако ее можно рассматривать с тех же позиций, что и устойчивость коллоидов.

Пептизация возможна лишь в тех случаях, когда не изменяется структура частиц в коагуляте и они не срашиваются друг с другом. Чтобы пептизировать коагулят, его необходимо отмыть от коагулирующего электролита и ввести в среду стабилизатор. В качестве стабилизаторов наиболее употребительны электролиты, содержащие ионы, которые могут служить потенциалопределяющими на поверхности частиц. Их называют *пептизирующими электролитами*. Очень хорошо изучена пептизация свежесажженной гидроокиси железа с помощью хлорного железа.

Для объяснения пептизации можно воспользоваться методом потенциальных кривых. Как показал П. А. Ребиндер, потенциальные кривые в случае взаимодействия частиц с развитыми сольватными или адсорбционными слоями имеют минимум (рис. 44). На рис. показано изменение энергии взаимодействия при различных концентрациях электролита c . Существование минимума связано с появлением на очень коротких расстояниях сил отталкивания между частицами.

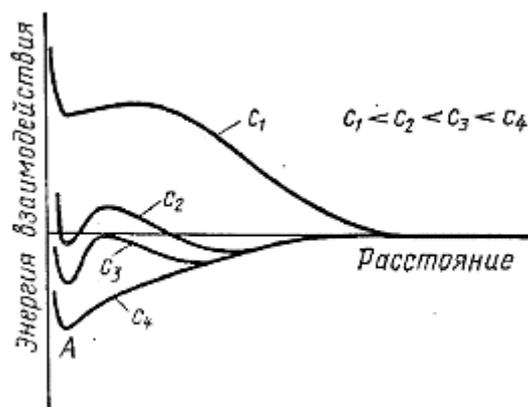


Рис. 44. Потенциальные кривые при взаимодействии частиц с развитыми сольватными слоями

Отталкивание происходит при сжатии сольватных или адсорбционных слоев. Таким образом, энергетическое состояние частиц в коагуляте может быть охарактеризовано некоторой потенциальной ямой *A* на рис. 44.

Уменьшение концентрации электролита (это достигается отмыванием коагулята) расширяет диффузный слой, в результате чего появляется дополнительное отталкивание. Если энергия теплового движения больше потенциального барьера в направлении роста расстояния, то частицы разойдутся и произойдет пептизация. Для разрушения коагулята при пептизации используют механическое перемешивание.

7. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В настоящей главе рассматриваются механические свойства дисперсных систем, определяемые их структурными особенностями.

Направленная механическая нагрузка вызывает перемещение частей дисперсной системы. Возможны два случая:

- 1) при постоянной нагрузке относительное перемещение точек системы прекратится;
- 2) частицы перемещаются все время, пока система испытывает действие внешних сил.

В первом случае выявляют характер зависимости между внешними механическими силами и относительным перемещением частиц

(деформацией). Во втором случае, называемом *течением*, стремятся установить зависимость скорости относительного перемещения частиц от внешних сил. Равновесная величина деформации и стационарная скорость течения устанавливаются не мгновенно, а лишь через определенный промежуток времени. Изучение времени, за которое система принимает конечное состояние, представляет практический и теоретический интерес.

7.1. Закон вязкого течения Ньютона. Вязкость

Ньютон в 1687 г. предположил, что внутреннее трение при течении жидкости зависит от относительной скорости перемещения ее частиц. *Закон вязкого течения жидкости*, установленный Ньютоном, постулируется так: *сила внутреннего трения, проявляющаяся при перемещении одного слоя жидкости относительно другого, прямо пропорциональна градиенту относительной скорости этого перемещения поверхности слоев*. Математическая запись закона Ньютона такова:

$$F = \eta S \frac{dw}{dx} \quad (7.1)$$

где F – сила, действующая на поверхность слоя в направлении, противоположном его движению (рис. 45); S – площадь слоя; dw – относительная скорость движения слоев, находящихся на расстоянии dx ; η – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы жидкости и являющийся одной из важнейших ее характеристик (его называют *коэффициентом вязкости*, или просто *вязкостью*).

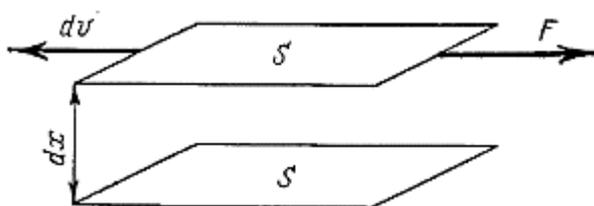


Рис. 45. Силы, действующие между слоями при вязком течении жидкости

Введем следующие понятия. Сила, приходящаяся на единицу площади слоя в направлении его движения, называется *касательным*

(тангенциальным) напряжением, или напряжением сдвига, τ . По определению

$$\tau = F/S.$$

Величина dw/dx называется скоростью деформации и обозначается ε . Размерность напряжения сдвига Н/м², скорости деформации – с⁻¹.

С учетом изложенного (7.1) принимает вид

$$\tau = \eta\varepsilon \quad (7.2)$$

Чтобы найти вязкость (ее размерность Н·с/м² или П), необходимо решить уравнение (7.1) или (7.2) применительно к конкретным условиям течения жидкости.

Если жидкость протекает через узкую капиллярную трубку длиной l и радиусом R под действием перепада давлений по обеим сторонам трубки ΔP (рис. 46), то ее объем, проходящий через сечение трубки за единицу времени, равен

$$V = \frac{\pi R^4}{8\eta l} \Delta P \quad (7.3)$$

Уравнение (7.3), используемое для экспериментального определения вязкости, было установлено опытным путем Г. Гагеном и Ж. Пуазейлем и называется уравнением Гагена–Пуазейля.

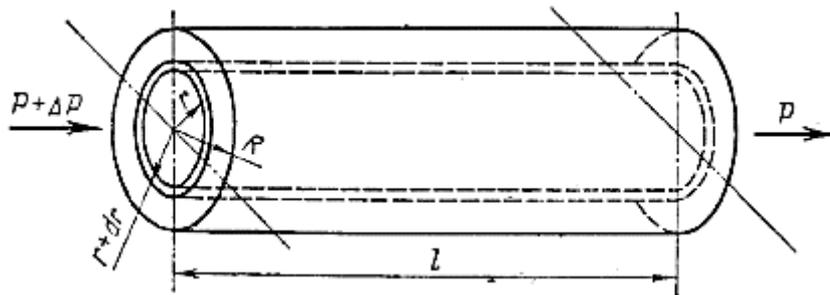


Рис. 46. Параметры течения жидкости жидкость через узкую капиллярную трубку

Для вывода уравнения (7.3) рассмотрим выделенный в жидкости цилиндр переменного радиуса r . При условии стационарности тече-

ния скорость движения поверхности цилиндра постоянна. Сила f_1 , «выталкивающая» жидкий цилиндр из трубки, в соответствии с тем же условием стационарности равна силе внутреннего трения, действующей на поверхность цилиндра. Для двух цилиндрических слоев, находящихся на расстоянии dr , уравнение (7.1) запишем в такой форме:

$$f_1 = 2\pi r l \eta \frac{dw_r}{dr}$$

где w_r – скорость течения жидкости в слое, радиус которого r .

Сила, вызывающая течение жидкости, определяется перепадом давлений ΔP . Ее величина в случае радиуса столба жидкости r равна

$$f_2 = \pi r^2 \Delta P$$

Исходя из того, что при стационарном течении сумма всех сил, действующих на выделенную часть жидкости в трубке, равна нулю, получим

$$\pi r^2 \Delta P = -2\pi r l \eta \frac{dw_r}{dr} \quad (7.4)$$

Разделив переменные и проинтегрировав с учетом того, что слой жидкости у стенки трубки (ему отвечает радиус R) неподвижен ($w_r = 0$), получим

$$w_r = \int_0^w dw = \int_R^r \frac{r \Delta P}{2\eta l} dr = \frac{R^2 - r^2}{4\eta l} \Delta P \quad (7.5)$$

Расход жидкости, протекающей через кольцо радиуса r и толщины dr ,

$$dV = (2\pi r \cdot dr) w_r \quad (7.6)$$

Интегрируя (7.6) в пределах от 0 до V , чему соответствуют радиусы 0 и R , получим (7.3):

$$V = \int_0^V dV = \int_0^R 2\pi r \frac{R^2 - r^2}{4\eta l} \Delta P dr = \frac{\pi R^4}{8\eta l} \Delta P$$

Уравнение Гагена–Пуазейля применимо только при параллельном движении слоев в трубке, причем такое течение жидкости называется *ламинарным*, или *струйчатым*. Если скорости очень велики, то отдельные частицы двигаются по запутанным кривым в различных направлениях. Такое движение называется *турбулентным*, или *вихревым*. В условиях турбулентного течения уравнение Гагена–Пуазейля не может быть использовано.

О. Рейнольдс, исследуя течение жидкостей, показал, что ламинарный поток сменяется турбулентным, если безразмерный комплекс Re начинает превышать 2320. Этот комплекс определяется по формуле

$$Re = \frac{wDd}{\eta} \quad (7.7)$$

где w – скорость жидкости; D – диаметр трубки; d – плотность жидкости.

В дисперсных системах турбулизация потока возникает при более низких скоростях, чем при движении чистых жидкостей. Этому способствует вращение частиц дисперсной фазы.

Решим теперь уравнение (7.1) для условия течения жидкости в пространстве между двумя соосными цилиндрами (рис. 47). Примем, что внешний цилиндр (его радиус R_2) приводится во вращение с постоянной угловой скоростью Ω . Внутренний цилиндр (радиус R_1) подвешен на упругой нити, по углу закручивания которой можно судить о моменте вращения M , передаваемого на него вязкой жидкостью. Если высота цилиндра h , то вязкость определяется по уравнению

$$\eta = \frac{M}{4\pi h\Omega} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) \quad (7.8)$$

Это уравнение вывел в 1881 г. Маргулес.

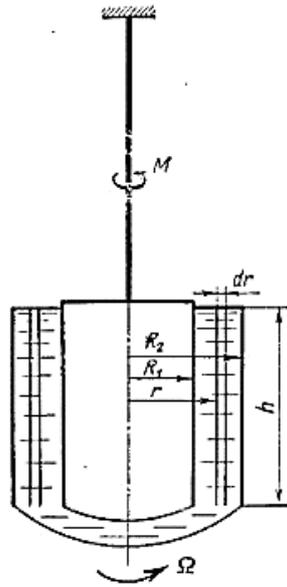


Рис. 47. Течения жидкости в пространстве между двумя соосными цилиндра

Для вывода этого уравнения выделим элементарный цилиндрический слой жидкости, заключенный между радиусами r и $(r+dr)$ ($R_1 < r < R_2$). Градиент скорости

$$\frac{dw}{dr} = r \frac{d\omega}{dr}$$

где ω – угловая скорость жидкости на расстоянии r от оси вращения.

Сила, действующая на внутреннюю поверхность выделенного цилиндрического слоя,

$$F = \frac{M}{r} = 2\pi r h \tau$$

Напряжение сдвига

$$\tau = \eta r \frac{d\omega}{dr}$$

Подставив эти значения в (7.1), найдем

$$\frac{M}{r} = 2\pi r h \eta r \frac{d\omega}{dr} \quad (7.9)$$

Интегрирование (7.9) в пределах от Ω до 0 (внутренний цилиндр неподвижен) и от R_2 до R_1 дает

$$\Omega = \frac{M}{4\pi h\eta} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) \quad (7.10)$$

Напомним

$$\eta = \frac{M}{4\pi h\Omega} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) \quad (7.8)$$

Если зазор b между цилиндрами мал, то можно пользоваться уравнением

$$\eta = \frac{Mb}{2\pi h\Omega R^3} \quad (7.11)$$

где $R = \frac{R_1 + R_2}{2}$ – средний радиус; $b = R_2 - R_1$.

7.2. Вискозиметрия

Вискозиметрия является разделом реологии – науки, теоретически и экспериментально устанавливающей основные закономерности деформирования и течения сил. Она экспериментально изучает вязкость различных объектов.

Приборы, используемые для измерения вязкости, называются *вискозиметрами*. В настоящее время известно много конструкций вискозиметров. Вискозиметры, работа которых основана на измерении объема жидкости, протекающей за определенное время через капиллярную трубку, называются *капиллярными вискозиметрами*. Наибольшее распространение получили *вискозиметры Оствальда* и *Уббеллоде* (рис. 48). Капиллярный вискозиметр Оствальда и Убеллоде представляют собой U-образные трубки, в одно из колен которых впаян капилляр. У вискозиметра Оствальда определенное количество жидкости из левого шарика от метки A до B перетекает в правый в результате гидростатического давления, т.е. вязкость оценивается по времени истечения жидкости из верхнего резервуара под действием

собственного веса. В вискозиметре Уббеллоде для истечения жидкости необходимо в одном колене создать давление или вакуум.

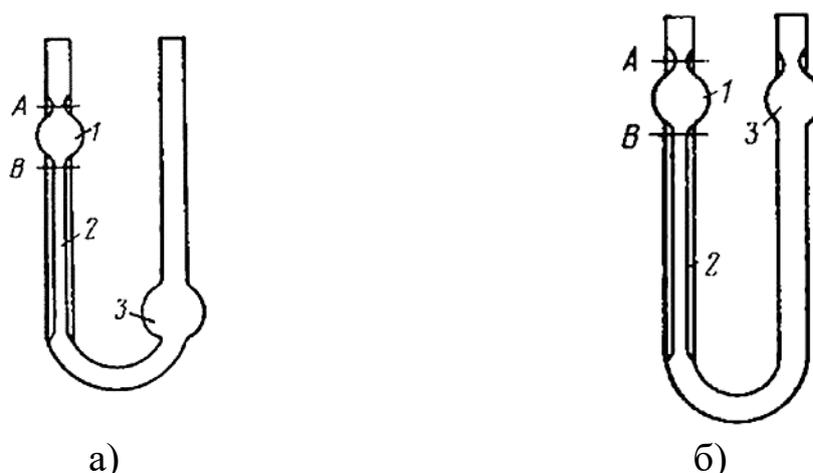


Рис. 48. Капиллярные вискозиметры: а – Оствальда; б – Уббеллоде;
1 – емкость для измерения количества протекающей через капилляр жидкости;
2 – капилляр; 3 – емкость для сбора жидкости

На рис. 47 изображена схема прибора, относящегося к разряду ротационных вискозиметров. Семейство ротационных вискозиметров включает в себя системы с соосными цилиндрами, конусами, сферами и некоторыми другими поверхностями вращения. Помимо типа рабочих поверхностей (цилиндры, конусы и др.), ротационные вискозиметры отличаются друг от друга также устройствами для измерения момента вращения. В конструкции, показанной на рис. 47, момент вращения измеряют с помощью упругой нити.

Известны конструкции с электромеханическими динамометрами. В последнее время для изучения биологических жидкостей начали применяться приборы, в которых внутренний цилиндр свободно плавает в испытуемой жидкости. Передавая к этому цилиндру момент вращения с помощью магнитного поля или через промежуточную жидкость, по его угловой скорости можно оценивать вязкость.

Известны приборы для определения вязкости по скорости затухания колебаний. Среди них ультразвуковые вискозиметры. Измерительным элементом их служит металлическая пластинка, совершающая возвратно поступательное движение с ультразвуковой частотой. К ним же относится один из первых приборов для измерения вязкости, сконструированный Кулоном. В приборе Кулона вязкость оцени-

валась по затуханию колебаний в жидкости цилиндра, подвешенного на упругой нити.

В лабораторной практике вязкость иногда оценивают по скорости движения шарика (или другого тела вращения) в жидкости. Если используется метод падения шарика, то измеряют его скорость w , и вязкость вычисляют по уравнению Стокса

$$\eta = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(d_r - d_{\text{ж}})}{w} g$$

где d_r , – плотность шарика; r – его радиус; $d_{\text{ж}}$ – плотность жидкости; g – ускорение силы тяжести.

Для точных измерений вязкости широкое распространение получил *вискозиметр Гепплера*. В этом приборе измеряется скорость скатывания шарика в наклонной трубке определенного диаметра.

7.3. Реологические кривые. Структурированные системы

Результаты вискозиметрических исследований можно представить графически. Обычно строят графики двух типов: один в координатах напряжение сдвига τ (или пропорциональная ему величина) – градиент скорости (или пропорциональная ему величина), другой в координатах вязкость – напряжение сдвига. В качестве величин, прямо пропорциональных напряжению сдвига, используют перепад давлений в капиллярном вискозиметре, момент скручивания нити в ротационном вискозиметре, вес скатывающегося шарика в вискозиметре Гепплера и др. Величинами, прямо пропорциональными градиенту скорости, являются объемная скорость жидкости в капиллярном вискозиметре, угловая скорость цилиндра в ротационном вискозиметре, скорость скатывания шарика в вискозиметре Гепплера.

На рис. 49 графики построены в указанных координатах для таких жидкостей, как вода и водные растворы неорганических солей, кислот, оснований, глюкозы, сахарозы, органические растворители (бензол, бензин, спирты и др.). Их вязкость прямо пропорциональна котангенсу наклона прямой на рис. 49,а. Поскольку их вязкость постоянна, на рис. 49,б они характеризуются прямыми, параллельными оси абсцисс (нумерация линий дана в порядке повышения вязкости

жидкостей). Такие жидкости называются *ньютоновскими*, или *идеальными вязкими*.

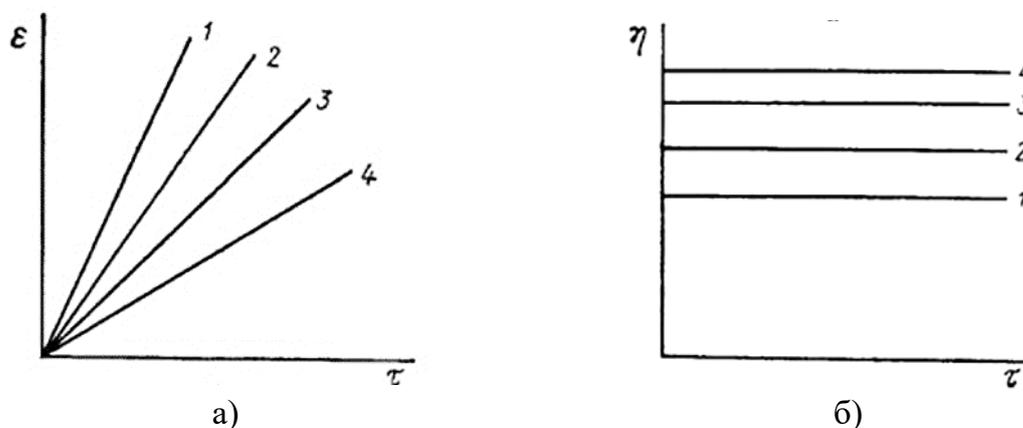


Рис. 49. Ньютоновские жидкости

Системы, вязкость которых зависит от напряжения сдвига или от градиента скорости, называются *неньютоновскими жидкостями*. К ним относятся растворы высокомолекулярных соединений и дисперсные системы, содержащие анизодиаметрические частицы. Графически эта зависимость показана на рис. 50. Кривые, изображенные на рисунке, называются *реологическими*. Переменная вязкость неньютоновских жидкостей, представляющая собой отношение $\tau/\dot{\epsilon}$, называется *эффективной вязкостью*.

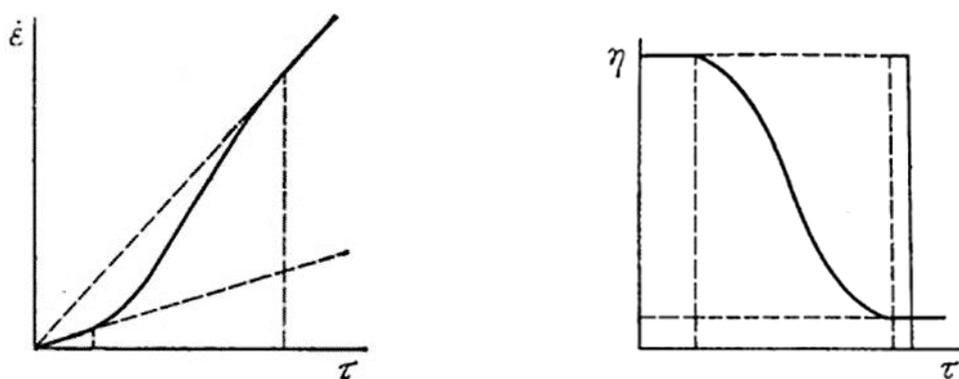


Рис. 50. Реологические кривые неньютоновских жидкостей

Течение вязких жидкостей в вискозиметрах сопровождается выделением тепла. Переход механической энергии в теплоту необходимо учитывать при вискозиметрических измерениях. Анализ энергетиче-

ческих затрат при течении жидкостей позволяет также выяснить влияние дисперсной фазы на вязкость жидкостей. Установлено, что течение дисперсных систем, содержащих твердые сферические частицы, сопровождается вращением последних с угловой скоростью, равной половине градиента скорости. В этом случае энергия рассеивается не только в результате относительного перемещения слоев, но и вследствие вращения частиц. Следовательно, чем больше объем, занимаемый дисперсной фазой, тем выше должна быть вязкость системы. Количественно зависимость между вязкостью системы и относительным объемным содержанием φ твердой дисперсной фазы была установлена в 1906г. А. Эйнштейном, который вывел следующее уравнение:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi) \quad (7.12)$$

где η_0 – вязкость дисперсионной среды.

Для анизодиаметрических частиц дисперсной фазы уравнение Эйнштейна (7.12) неприменимо. При малых скоростях сдвига такие частицы хаотически вращаются в жидкости (вращательное броуновское движение). Значительное число частиц может располагаться поперек потока, вследствие чего по сравнению с чистой средой вязкость системы значительно повышается. При больших скоростях происходит ориентация частиц вдоль потока, и вязкость системы уменьшается. Такая зависимость вязкости от градиента скорости характерна для неньютоновских жидкостей.

На вязкость дисперсных систем огромное влияние оказывает взаимодействие частиц дисперсной фазы друг с другом. В наибольшей степени это характерно для достаточно концентрированных систем, особенно содержащих вытянутые частицы. Отдельные участки поверхности таких частиц лишены адсорбционных или развитых сольватных слоев; вследствие межмолекулярного взаимодействия по этим участкам произойдет их слипание. Более полному контакту между частицами препятствуют защитные слои на остальных частях поверхности. Таким путем образуются агрегаты, заключающие в себе неподвижную (иммобилизованную) жидкость (рис. 51). При малых скоростях течения сцепление между частицами успевает восстанавливаться, и вязкость системы оказывается значительной. Высокая скорость течения препятствует полному восстановлению связей меж-

ду частицами, и образующаяся структура разрушается, что в свою очередь уменьшает объем иммобилизованной жидкости и вязкость.

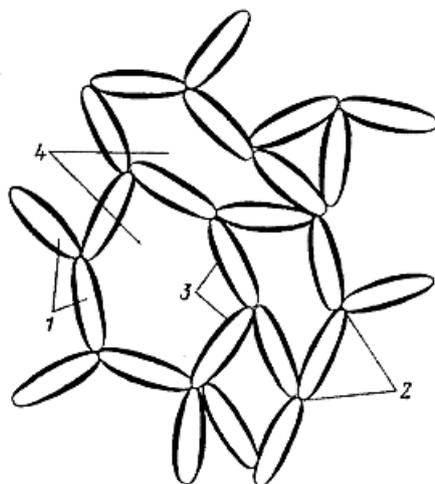


Рис. 51. Образование пространственных структур:

1 – частицы дисперсной фазы; 2– участки поверхности, лишенные защитных слоев; 3 – защитные слои; 4 – жидкость, заключенная в элементах структуры

На реологических кривых для таких систем обнаруживаются два участка постоянной вязкости. Один из них соответствует неразрушенной структуре, другой – полному ее разрушению. Между ними находится участок переменной вязкости, отвечающий различным степеням разрушения структуры.

При взаимодействии частиц образуются длинные цепи, пронизывающие весь объем жидкости. Возникающая структура подобна трехмерной сетке. Как уже отмечалось, даже при небольшом напряжении сдвига, чему соответствует низкий градиент скорости течения, частицы способны проворачиваться по местам соединения (в узлах сетки), обеспечивая системе течение.

Изучение структурообразования связано с вопросами устойчивости и стабилизации дисперсных систем. Введением в дисперсионную среду высокомолекулярных веществ можно вызвать образование трехмерной сетки, в узлах которой находятся частицы дисперсной фазы. Эта сетка, как указывалось ранее, ограничивает движение частиц в системе и обеспечивает ей агрегативную устойчивость. С другой стороны, появление структуры в результате взаимодействия частиц дисперсной фазы означает потерю системой агрегативной устойчиво-

сти, потому что только в этом случае возможно хотя бы частичное слипание частиц.

Из-за повышения концентрации частиц растет число связей между ними. На рис. 52 показано изменение начальных участков реологических кривых в зависимости от концентрации дисперсной фазы. Рост числа связей между частицами наибольшее влияние оказывает на начальный участок реологической кривой. В случае большого числа связей течение системы при низких напряжениях сдвига становится исчезающе малым. Только разрушение их в области высоких напряжений сдвига приводит к заметной скорости течения. Минимальное напряжение сдвига, начиная с которого такие системы приобретают заметную скорость течения, называется *предельным напряжением сдвига*. Напряжение сдвига меньше предельного вызывает *упругую деформацию* систем. В этих условиях структурированные системы ведут себя подобно твердым телам. Поэтому П. А. Ребиндер предложил структурированные системы, имеющие предел текучести, называть твердообразными системами в отличие от структурированных систем, не имеющих предела текучести и названных им жидкообразными.

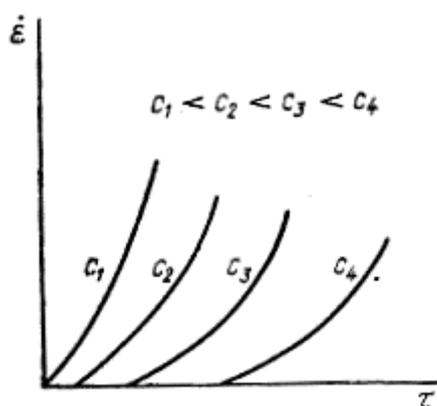


Рис. 52. Влияние концентрации дисперсной фазы (c) на реологические кривые структурированных систем

Общепринятое название систем, в которых появление предельного напряжения сдвига вызывается взаимодействием частиц дисперсной фазы, — *гель*. Гелеобразование встречается очень часто при работе с концентрированными суспензиями различных минералов и органических веществ: красками, замазками, пастами и др. Издавна

известно гелеобразование в глинах. Способность этих систем под действием значительных нагрузок необратимо деформироваться и сохранять форму неизменной при низких напряжениях называется *пластичностью*.

Изучение структурно-механических свойств гелей и структур, образующихся в концентрированных растворах высокомолекулярных соединений, представляет не только теоретический, но и огромный практический интерес в силу разнообразного применения их для многих технических нужд. Первые исследования в этом направлении были выполнены Ф. Н. Шведовым. Особенность структур, образующихся в результате действия сил межмолекулярного притяжения, – их способность восстанавливаться после разрушения. Это явление называется *тиксотропией*.

В отличие от тиксотропных структуры, в которых связи между частицами образуются за счет химического взаимодействия или в результате сращивания кристалликов, разрушаются необратимо, так как силы такого рода действуют на очень коротких расстояниях. В качестве примера системы, структура которой разрушается практически необратимо, можно привести цемент, затвердевание которого вызывается перекристаллизацией и сращиванием кристалликов. Необратимо структурообразование при свертывании крови.

При значительном времени хранения гелей с малым содержанием дисперсной фазы наблюдается *синерезис*. Это явление заключается в том, что со временем число контактов между частицами увеличивается и происходит уплотнение структуры, а жидкость, заключенная между частицами, освобождается. При синерезисе уплотнившийся гель сохраняет форму сосуда, но размеры его уменьшаются (рис. 53). Синерезис наблюдается при хранении гелей кремниевой кислоты, двуокиси церия и др.

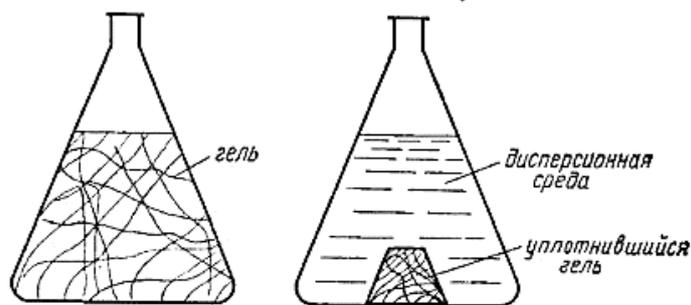


Рис. 53. Синерезис

8. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Оптические методы используются для изучения систем, содержащих коллективы частиц, и для наблюдения за отдельными частицами.

Интенсивность луча света в результате его прохождения через дисперсную систему снижается, что вызывают два процесса: поглощение и рассеяние. При *поглощении* световая энергия переходит в теплоту. Основные закономерности поглощения света окрашенной средой установили Ламберт и Бер. Согласно закону Ламберта, изменение интенсивности dI света, проходящего через очень тонкий слой раствора, прямо пропорционально толщине его dl ; согласно закону Бера повышение концентрации растворенного вещества приводит к тому же эффекту, что и увеличение толщины слоя. Объединенный закон Ламберта – Бера в дифференциальной форме имеет вид

$$dI = -\varepsilon c \cdot dl \quad (8.1)$$

где ε – коэффициент пропорциональности.

В интегральной форме его записывают так:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon c l} \quad (8.2)$$

или

$$\ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l \quad (8.3)$$

где I_0 и I – интенсивность света, падающего и выходящего из слоя толщиной l .

Закон Ламберта-Бера выполняется если при изменении концентрации не происходит агрегации или диссоциации молекул растворенного вещества.

Безразмерную величину $\lg I_0/I$ называют *оптической плотностью* или поглощением. Коэффициент ε , часто называемый *молекулярным коэффициентом поглощения*, может быть найден как оптическая плотность при концентрации и толщине слоя, равных единице.

Законы поглощения света выполняются при соблюдении условия, указанного выше (отсутствие ассоциации частиц и молекул) в гомогенных и коллоидных системах.

Наиболее характерным для дисперсных систем оптическим явлением служит рассеяние света. При рассеянии света энергия падающего луча не переходит в тепловую, а снова испускается частицами в разных направлениях, поэтому рассеянный свет можно наблюдать сбоку на темном фоне.

Систематическое изучение рассеяния света началось в середине XIX в. (Брюкке, 1852 г.; Фарадей, 1857 г.; Тиндаль, начиная с 1869 г.). Дж. Тиндаль предложил простой метод наблюдения светорассеяния. По методу Тиндаля золь, находящийся в темном помещении, освещается с помощью проекционного фонаря. Видимый сбоку луч получил название *конуса Тиндаля*.

Теорию рассеяния света разработал Релей (1871 – 1899 гг.). Она применима к системам, содержащим непроводящие частицы (золи диэлектриков) сферической формы с размерами во много раз меньше длины волны падающего света. Предполагается, что под действием электрического поля световой волны в частицах диэлектриков возникают индуцированные диполи, становящиеся новыми источниками излучения. Интенсивность света S_1 , рассеиваемого частицей, определяется по формуле

$$S_1 = \frac{9\pi^2(1 + \cos^2\theta)}{2l^2\lambda^4} * \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2}\right)^2 V^2 I_0 \quad (8.4)$$

где θ – угол между направлением падающего пучка и пучка рассеянного света; l – расстояние от сферической частицы при наблюдении рассеяния; V – объем частицы; λ – длина волны света; I_0 – его интенсивность; n_1 и n_0 – показатели преломления частицы и среды.

Полная интенсивность света, рассеиваемого частицей во всех направлениях,

$$R_1 = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2}\right)^2 V^2 I_0 \quad (8.5)$$

Если в единице объема содержится N_1 частиц, находящихся на достаточном удалении друг от друга, чтобы можно было пренебречь взаимодействием их электрических полей, интенсивность света, рассеиваемого этим единичным объемом дисперсной системы, равна

$$R_{N_i} = N_1 R_1 \quad (8.6)$$

Из уравнения Релея (8.4) и уравнения (8.5) можно сделать следующие выводы. Рассеяние света тем значительнее, чем крупнее частицы (следует, однако, иметь в виду, что теория применима для случая, когда размер частиц не превышает $1/20$ длины волны). На интенсивность рассеяния света огромное влияние оказывает его длина волны. Из (8.4) и (8.5) следует, что преимущественно рассеивается коротковолновое излучение. Поэтому при освещении белым светом, который можно рассматривать как смесь лучей различной длины волны, рассеянный свет богаче коротковолновым излучением, а прошедший – длинноволновым. Интенсивность рассеянного света находится в прямой зависимости от разности показателей преломления дисперсной фазы и среды. При равенстве показателей преломления система практически не рассеивает свет. Интересно, что если при этом среда и дисперсная фаза отличаются показателями оптической дисперсии, то системы окрашены в яркие цвета (*эффект Христиансена*).

Рассеяние света наиболее заметно в дисперсных системах, однако и гомогенные системы рассеивают свет. Рассеяние света в газах, жидкостях и кристаллах, тщательно очищенных от различных включений, объясняется тепловым движением атомов и молекул, нарушающих их оптическую однородность. В результате такого движения концентрация атомов и молекул в одних частях системы превысит среднее значение, в других окажется ниже среднего. Теорию флуктуаций (отклонение от среднего в результате теплового движения) разработал М. Смолуховский. Основываясь на его представлениях, А. Эйнштейн разработал теорию рассеяния света гомогенными системами (1910 г.). В 1944 г. П. Дебай показал, что изучение рассеяния света растворами высокомолекулярных соединений (синтетических полимеров, белков и др.) может быть использовано для определения молекулярных весов.

Особенностью рассеянного света является его *поляризация*, причем максимум степени поляризации наблюдается в направлении, перпендикулярном падающему лучу. Степень поляризации света, рассеянного в различных направлениях, зависит от формы частиц. Так, для сферических частиц излучение, наблюдаемое перпендикулярно падающему лучу, поляризовано полностью, а для частиц, которые можно представить в виде очень тонких стержней, ориентированных перпендикулярно потоку света, поляризовано на 70%.

Изучение рассеяния света крупными частицами, сравнимыми по размеру с длиной волны, показывает, что зависимость интенсивности рассеянного света от размеров частиц и направления наблюдения довольно сложна. На рис. 54 показана интенсивность рассеянного света в зависимости от угла наблюдения. Векторные диаграммы такого типа называются индикатрисами рассеяния. Диаграмма рассеяния в случае применимости теории Релея имеет симметричный вид, а для больших частиц их форма более сложна.

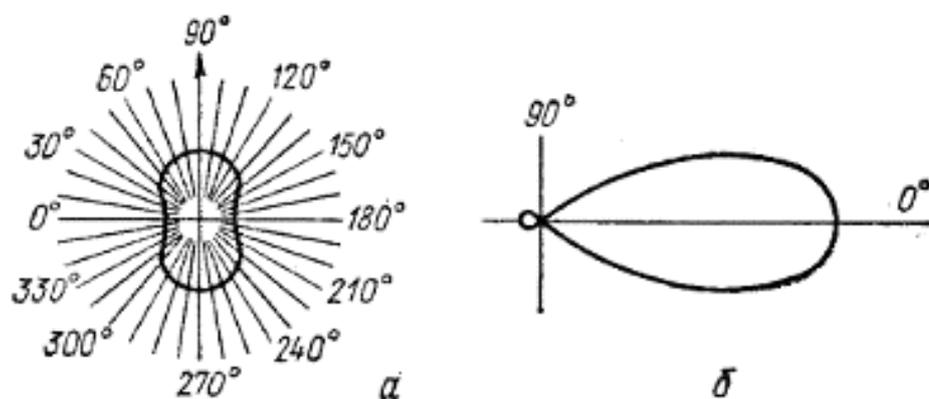


Рис. 54. Индикатрисы рассеяния света:
а – малыми частицами; б – крупными частицами

Теория рассеяния света крупными сферическими частицами была разработана Г. Ми в 1908 г. На несферические частицы теория рассеяния света была распространена Р. Гансом. Ми разработал также теорию рассеяния света электропроводящими частицами. Наиболее тщательно изучены оптические свойства золя золота, окраска которого изменяется по мере увеличения размеров частиц от ярко-красной до фиолетовой. Проверка теории Ми на зольях золота показала ее хорошую согласованность с экспериментом.

Явления, связанные с рассеянием света, широко используются для установления формы и размеров частиц. Аналитический метод определения концентрации частиц, основанный на измерении интенсивности рассеянного света, называется *нефелометрией*. Схема нефелометра показана на рис. 55. В одну из его кювет наливают эталонный раствор, в другую – испытуемый. Интенсивности света, рассеиваемого суспензиями или золями в обеих кюветах, можно уравнивать, подобрав соответствующую высоту h кюветы с испытуемым раствором. Отношение высот двух кювет обратно пропорционально отношению концентраций содержащихся в них частиц дисперсной фазы.

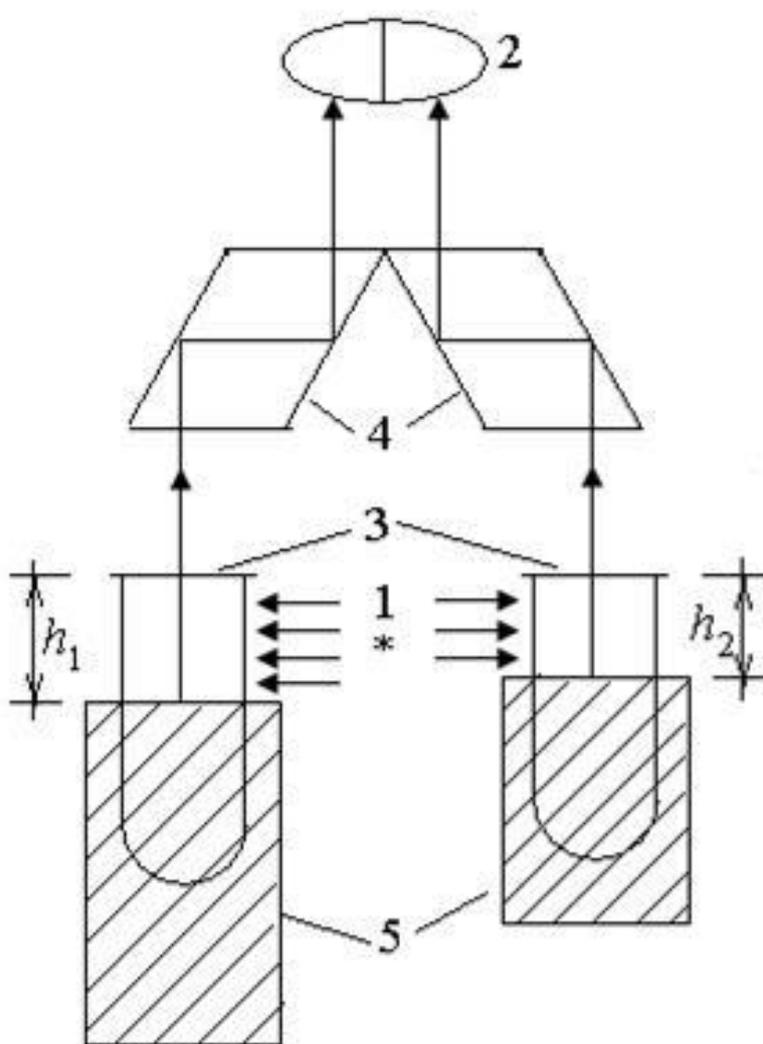


Рис. 55. Схема нефелометра:

1 – источник света; 2 – окуляр; 3 – кюветы с исследуемым и стандартным золям;
4 – призмы; 5 – подвижные экраны

В некоторых случаях предпочитают сравнивать интенсивности не рассеянного света, а интенсивности световых потоков, проходящих через рассеивающую среду. Этот метод анализа называется *турбидиметрией*. Интенсивность света, прошедшего через рассеивающую среду, можно определить по уравнению

$$I = I_0 e^{-hcl}$$

где c – концентрация частиц; l – толщина кюветы; h – коэффициент мутности

В заключение отметим, что существуют эффекты, в некоторой степени напоминающие опалесценцию (рассеяние света), – *флуоресценция* и *комбинационное рассеяние*. В отличие от рассеяния света при флуоресценции и комбинационном рассеянии переходы электронов на различные энергетические уровни под действием квантов света приводят к появлению излучений с длиной волны, отличающейся от падающего света.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

1. Проанализируйте нижеприведенные положения, характеризующие механизм образования двойного электрического слоя, Найдите положение, являющееся либо неверным, либо спорным!

1) Электрические явления на межфазных поверхностях – следствие избыточной поверхностной энергии – результат взаимодействия соприкасающихся фаз между собой.

2) Специфическая адсорбция ионов – переход из жидкой фазы в поверхностный слой частиц дисперсной фазы – сопровождается перераспределением зарядов в области поверхностного слоя.

3) Если межфазная поверхность образована веществами, не способными обмениваться зарядами, то двойной электрический слой может образоваться в результате ориентирования полярных молекул.

4) Переход ионов или электронов из одной фазы в другую на границе раздела называется поверхностной диссоциацией.

5) Адсорбция ионогенного поверхностно-активного вещества может происходить на границе двух несмешивающихся жидкостей, например, воды и бензола. Полярная группа молекулы поверхностно-активного вещества, обращенная к воде, будет диссоциировать; в результате диссоциации межфазная поверхность приобретает заряд.

6) Если в систему металл–вода добавить хлористый натрий, то за счет избирательной адсорбции анионов хлора на металле появится избыточный отрицательный заряд, в близлежащем слое раствора будет избыточный положительный заряд из ионов натрия.

7) При контакте металла с газовой фазой происходит переход электронов от металла к газу. Межфазная поверхность заряжается.

2. Изучите положения, характеризующие механизм образования двойного слоя ионов на примере образования золь сульфата бария. Какое из них требует уточнения?

1) При сливании водных растворов хлорида бария и сульфата натрия образуется золь сульфата бария.

2) В зависимости от условий (концентрация компонентов, температуры и других) образуются микрокристаллики BaSO_4 большей или меньшей дисперсности.

3) Если исходные компоненты взяты не в строго стехиометрических соотношениях, то ионы бария или сульфат-ионы могут оказаться в значительном избытке.

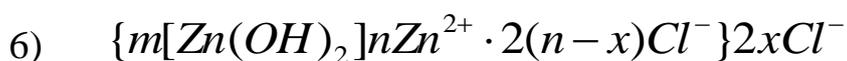
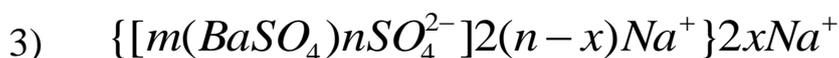
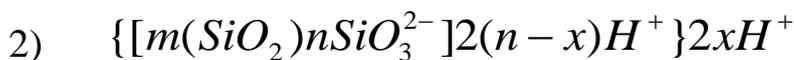
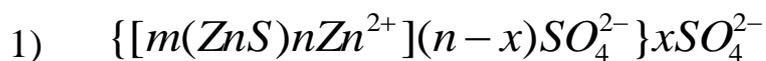
4) При избытке, например ионов бария, они начнут переходить из раствора в твердую фазу и занимать вакантные места, достраивая кристаллическую решетку.

5) При этом твердая фаза приобретает положительный заряд, жидкая – отрицательный. Избыточные сульфат-ионы вследствие кулоновского взаимодействия подтянутся из раствора к адсорбированным на поверхности нонам бария – образуется двойной слой ионов.

6) Ионы бария, вызывающие в данном случае возникновение межфазного потенциала, называются потенциалопределяющими.

7) Сульфат-ионы, концентрирующиеся в растворе около заряженной поверхности кристаллов сульфата бария называются противоионами.

3. Изучите схемы строения мицелл для какого случая формирование коллоидных частиц происходит путем поверхностной диссоциации?



4. Какое из определений, характеризующих электрокинетические явления, можно считать противоречивым?

1) Явление переноса жидкости под действием внешнего электрического поля, наблюдаемое в капиллярно-пористых телах, а также в одиночных капиллярах, называется электроосмосом.

2) Перемещение частиц дисперсной фазы в электрическом поле относительно дисперсионной среды называется электрофорезом.

3) Возникновение разности потенциалов между двумя сторонами пористой диафрагмы при пропускании через нее воды либо

между концами одиночного капилляра при протекании через него воды называется потенциалом течения.

4) Появление разности потенциалов между двумя электродами, расположенными на разной высоте сосуда, в котором оседает (перемещается) суспензия мелкодисперсного кварца, называется потенциалом оседания или потенциалом седиментации.

5) Электрокинетические явления проявляются тем слабее, чем мельче частицы дисперсной фазы, и исчезают совсем при переводе дисперсной системы в молекулярный раствор.

6) Причина электрокинетических явлений заключается в существовании противоположных зарядов твердой и жидкой фаз системы.

7) Разноименность зарядов фаз приводит в случае неподвижного пористого тела в электрическом поле к перемещению подвижных противоионов вместе с жидкой фазой.

8) Сущность электрокинетических явлений заключается в передвижении частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды при приложении к системе разности потенциалов или, наоборот, при возникновении разности потенциалов при относительном перемещении фазы и среды.

5. Проанализируйте рассуждения о природе электрокинетического потенциала и укажите ошибочное?

1) Электрокинетический потенциал – это электрический потенциал, отсчитываемый от границы скольжения до уровня в жидкой фазе, достаточно удаленного от межфазной границы раздела.

2) Граница скольжения устанавливается при относительном перемещении фаз, например при течении жидкости вдоль твердой поверхности.

3) Невозможно указать точное положение границы скольжения.

4) С достаточной уверенностью можно предположить, что первый слой ионов и первый слой молекул воды, смачивающих твердую фазу, не перемещаются относительно твердой фазы при течении жидкости.

5) Электрокинетический потенциал возникает при относительном перемещении фаз под действием приложенного электрического поля.

6. Рассмотрите положения, описывающие механизм образования двойного электрического слоя ионов. Какое из них противоречит экспериментальным данным?

1) На границе вода – твердый йодид серебра в воду будут переходить преимущественно ионы серебра, так как они более гидратированы.

2) Поверхность йодида серебра будет иметь некоторый избыток ионов йода, который со стороны воды будет нейтрализован избытком ионов серебра в прилегающем слое.

3) Этот процесс приведет к возникновению межфазного скачка потенциалов, препятствующего дальнейшему переходу ионов.

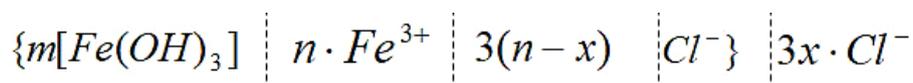
4) Двойной слой ионов образуется не самопроизвольно, а в результате уменьшения энергии поверхностного слоя.

5) В результате процесса перехода ионов устанавливается равновесие, которому соответствует определенное значение скачка потенциалов.

7. Какое из явлений наблюдается, если жидкость под влиянием разности потенциалов перемещается через пористую неподвижную мембрану к одному из электродов?

- 1) электролиз
- 2) электрофорез
- 3) электроосмос
- 4) эффект Квинке
- 5) эффект Дорна
- 6) электродиализ

8. Какая из указанных линий – более вероятная граница скольжения при перемещении мицеллы в электрическом поле?



9. Проанализируйте положения, характеризующие строение двойного электрического слоя. Какое из них не согласуется с современными теоретическими и экспериментальными данными?

1) Двойной электрический слой состоит из ионов одного знака, относительно прочно связанных с дисперсной фазой, и эквивалентно-

го количества противоположно заряженных конов, находящихся в дисперсионной среде вблизи межфазной поверхности.

2) Заряд на поверхности твердой дисперсной фазы в первом приближении рассматривается как поверхностный заряд.

3) Двойной электрический слой образуется в результате избирательной адсорбции одного из ионов, присутствующих в дисперсионной среде.

4) Двойной электрический слой на межфазной границе твердое тело–жидкость представляется как плоский конденсатор, одна обкладка которого связана с поверхностью твердого тела, а другая, несущая противоположный заряд, находится в жидкости вблизи поверхности.

5) Вследствие теплового движения ионов противоионы рассеяны в жидкой фазе на некотором расстоянии

10. Изучите определения, характеризующие структуру мицеллы. Какое из них неточно?

1) m – число нейтральных молекул, образующих агрегаты

2) n – число потенциалобразующих ионов

3) $3(n-x)$ – число противоионов, находящихся вблизи поверхности

4) x – число противоионов, рассеянных в жидкой фазе на некотором расстоянии от границы раздела

5) $(n-x)+x$ – число ионов, находящихся в диффузионном слое.

11. Среди утверждений, характеризующих устойчивость дисперсных систем, найдите неточное.

1) Устойчивость дисперсных систем характеризуется неизменностью во времени размеров частиц дисперсной фазы и сохранением их равномерного распределения в дисперсионной среде.

2) Все дисперсные системы термодинамически не устойчивы.

3) Кинетической называется устойчивость дисперсной системы по отношению к гравитационному или центробежному полям.

4) Коагуляция – процесс слипания частиц дисперсной фазы в более крупные агрегаты, приводящий к потере кинетической устойчивости, разделению фаз и, как следствие, к разрушению системы.

5) Агрегативной устойчивостью называется способность системы противостоять укрупнению частиц дисперсной фазы.

6) Коагуляты, образующиеся в результате агрегации частиц дисперсной фазы, представляют собой осадки различной структуры: рыхлые, плотные хлопьевидные, волокнистые, кристаллоподобные.

12. Изучите положения, разъясняющие природу устойчивости коллоидных систем. Какое из них ошибочно?

1) На близком расстоянии между коллоидными частицами действуют межмолекулярные ван-дер-ваальсовы силы.

2) Наличие двойного электрического слоя на поверхности коллоидных частиц исключает взаимодействие между ними.

3) Устойчивость дисперсных систем обусловлена соотношением межмолекулярных сил притяжения и электрических сил отталкивания.

4) Возможность существования дисперсной системы обусловлена наличием некоторого энергетического (потенциального) барьера, который препятствует сближению коллоидных частиц и их слипанию.

5) Кинетическая устойчивость определяется размерами частиц.

13. Какое из перечисленных воздействий не может вызвать коагуляцию гидрозоля?

1) изменение температуры

2) механические воздействия

3) добавление поверхностно-активных веществ

4) введение электролитов

5) электромагнитное излучение

14. Изучите положения, характеризующие сущность стабилизации дисперсных систем. Какое из них противоречиво?

1) На межфазной поверхности раздела фаза – среда образуется поверхностный слой из молекул стабилизатора.

2) Полная фиксация дисперсной системы обуславливается тем, что высоковязкий стабилизирующий слой не выдавливается при столкновении частиц дисперсной фазы.

3) Стабилизирующими свойствами обладают адсорбционные слои ориентированных поверхностно-активных веществ: белки, мыла и другие.

4) Прочность адсорбционного слоя нарастает с увеличением рН среды и повышением концентрация поверхностно-активного вещества.

5) Предел повышения стабильности дисперсных систем – образование сплошных пространственных структур-гелей

15. Изучите предпосылки, на основании которых развиваются представления о коагуляции коллоидов. Какая из них не учитывалась Смолюховским для построения теории быстрой коагуляции?

1) Между частицами дисперсной фазы действуют силы притяжения и силы электростатического отталкивания.

2) При сближении частиц дисперсной фазы в процессе броуновского движения на достаточно близкие расстояния частицы сливаются, образуя агрегат.

3) Скорость коагуляции определяется частичной концентрацией поля и температурой.

4) При столкновениях первичных частиц образуются сначала вторичные, а затем третичные и более сложные.

5) Скорость агрегатирования существенно зависит от природы сил, действующих между частицами дисперсной фазы

16. Какой из перечисленных факторов не приводят к существенному увеличению коагулирующего действия электролита на коллоидный раствор?

1) увеличение валентности иона

2) увеличение радиуса иона

3) увеличение концентрации электролита

4) увеличение температуры

5) увеличение значения электрокинетического потенциала

17. Какое из указанных свойств не связано непосредственно со структурой дисперсной системы?

1) эластичность

2) текучесть

3) вязкость

4) смачиваемость

5) пластичность

6) прочность

17. Какое из положений, характеризующих структуры дисперсных систем, является неверным?

1) Структура – это пространственный каркас – сетка, образованный связями атомов, ионов, молекул, мицелл, кристаллических отростков и частиц коллоидных размеров.

2) В коллоидных и микрогетерогенных системах различают тиксотропно–обратимые, или коагуляционные структуры, и необратимо–разрушающиеся, или конденсационно–кристаллизационные структуры.

3) Коагуляционная структура образуется сцеплением первичных частиц дисперсной фазы ван-дер-ваальсовыми силами.

4) Конденсационная структура возникает в результате образования прочных химических связей между частицами дисперсной фазы.

5) Кристаллизационные структуры формируются в процессе выкристаллизовывания новой фазы вследствие сращивания кристалликов.

6) Прочность коагуляционных структур значительно превышает прочность конденсационных и кристаллизационных.

7) Гелеобразование – это возникновение пространственной сетки из частиц дисперсной фазы, в петлях которой находится среда.

8) Специфическое свойство коагуляционных структур – способность самопроизвольно восстанавливать связи между частицами, разрушенные при механическом воздействии на систему.

9) Синерезис – явление самопроизвольного уменьшения размеров геля при сохранении его структуры с одновременным выделением из него дисперсионной среды, содержащейся в петлях

18. Среди положений, характеризующих структуры и свойства коллоидных систем найдите ошибочное?

1) Образование структур в коллоидных системах – результат сцепления, срастания частиц дисперсной фазы под влиянием действующих между ними физических или химических сил.

2) Процесс образования структуры и свойства структурированных систем зависят от свойств поверхности частиц дисперсной фазы, ее неоднородности, химического строения, формы и других.

3) Основные типы структур: коагуляционные, конденсационные и кристаллизационные; различие определяется природой сил сцепления, действующих между частицами дисперсной фазы.

4) Структура, образующаяся в результате срастания коллоидных частиц в сплошной пространственный каркас-сетку под действием Ван-дер-ваальсовых сил называется конденсационной.

5) Коагуляционные структуры возникают в результате понижения агрегативной устойчивости дисперсной системы путем сцепления первичных частиц дисперсной фазы в пространственные каркасы.

6) Если объемный каркас – сетка формируется за счет химических связей атомов, молекул или кристаллических сростков, а дисперсионная среда заключена в ячейках каркаса, то структура системы называется конденсационно-кристаллизационной.

7) Специфическое свойство коагуляционных структур – тиксотропия – способность самопроизвольно восстанавливаться после прекращения механического воздействия.

8) Характерное свойство тиксотропных структур – эластичность. Пластичные тела необратимо изменяют размеры и форму под действием внешних сил; после прекращения воздействия изменения остаются

19. Проанализируйте положения, характеризующие экспериментальные методы определения вязкости. Каков из них является некорректным?

1) Метод Стокса заключается в определении ускорения падения шарика определенных объемов и массы в исследуемой жидкости.

2) Скорость свободного падения шарика в вязкой среде обратно пропорциональна вязкости жидкой среды.

3) Метод капиллярного вискозиметра основан на измерениях времени, за которое вытекает определенный объем жидкости через капилляр, длина и диаметр которого известны.

4) Вязкость жидкости обратно пропорциональна объему жидкости, вытекающей за определенное время из капилляра.

5) Метод ротационного вискозиметра основан на измерении числа оборотов в единицу времени вращающегося цилиндра.

б) Для точного измерения вязкости необходимо устанавливать стационарный режим течения жидкости и постоянную температуру.

20. Какой из параметров не влияет на вязкость структурированной системы?

- 1) концентрация дисперсной фазы
- 2) напряжение сдвига
- 3) режим течения
- 4) форма частиц дисперсной фазы
- 5) температура
- б) тиксотропия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Закономерности образования, физико-химические свойства, устойчивость и коагуляция дисперсных систем во многом определяются процессами, протекающими на границе раздела фаз. Поэтому понятия «поверхностные явления» и «дисперсные системы» неразрывно связаны между собой и составляют основу таких предметов как «Коллоидная химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы». Вполне очевидно, что вклад поверхностных процессов в общие характеристики состояния гетерогенных систем существенно возрастает с увеличением степени дисперсности.

Особую роль поверхностные явления играют при формировании наноструктур и наноразмерных материалов. Независимо от процессов синтеза наноструктур, все методы получения наноматериалов объединяются явлениями диспергирования и конденсации, изучаемыми в коллоидной химии. Особую роль в таком синтезе играют способы предварительной подготовки поверхности, поэтому развитие теории химии наносистем и наноматериалов невозможно без использования классических теоретических положений процессов адсорбции и химии дисперсных систем. Данный вывод указывает на значимость знаний в области химии поверхностных явлений и дисперсных систем в процессе фундаментальной подготовки специалистов, независимо от выбранного ими технологического профиля.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Родин В.В.* Физическая и коллоидная химия: учебное пособие. – Ставрополь: АГРУС, 2013. – 156 с.
2. Практикум по коллоидной химии: Учебно-методическое пособие – М.: МПГУ, 2012. – 110 С.
3. *Францева Н. Н., Безгина Ю. А., Романенко Е. С, Волосова Е. В.* Коллоидная химии: учебное пособие. – Ставрополь: Параграф, 2013. – 52 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1989. – 199 с.
5. *Маринкина Г. А. Полякова Н. П., Коваль Ю. И.* Физическая и коллоидная химия: практикум. – Новосибирск: Изд-во НГАУ, 2011. – 183 с.
6. *Вережников В.Н., Гермашева И.И., Крысин М.Ю.* Коллоидная химия поверхностно-активных веществ: учебное пособие. – Санкт-Петербург: Лань, 2015. – 304 с.
7. *Марков В. Ф. Маскаева Л. Н. Брусницына Л. А. Алексеева Т. А.* Коллоидная химия: примеры и задачи: учебное пособие – 2-е изд., стер. – М.: Флинта, Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 188 с.
8. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии: учебник. – Л.: 2010. – 416 с.
9. *Морачевский А.Г.* Физическая химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Санкт-Петербург: Лань, 2021. – 160 с.
10. *Малов В. А.* Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. Словарь-справочник: учебное пособие – Санкт-Петербург: Лань, 2020. – 180 с.

Учебное электронное издание

КУХТИН Борис Александрович
ЧЕРНОВА Ольга Борисовна

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Учебное пособие

Издается в авторской редакции

Системные требования: Intel от 1,3 ГГц ; Windows XP/7/8/10; Adobe Reader;
дисковод CD-ROM.

Тираж 25 экз.

Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
Изд-во ВлГУ
rio.vlgu@yandex.ru

Институт биологии и экологии
chernovaob@gmail.com