

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Красноярский государственный аграрный университет»

О.В. Дёмина, И.И. Головнёва

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Рекомендовано учебно-методическим советом Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Красноярский государственный аграрный университет» для внутривузовского использования в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья», 19.03.03 «Продукты питания животного происхождения»

Электронное издание

Красноярск 2018

ББК 24я73
Д30

Рецензенты:

*В.П. Киселёв, доктор технических наук, профессор кафедры химии ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»
Т.В. Рязанова, доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии древесины и биотехнологий ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва»*

Д30 **Дёмина, О.В.**
Коллоидная химия: учеб. пособие [Электронный ресурс] / О.В. Дёмина, И.И. Головнёва; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2018. – 164 с.

Изложены теоретические вопросы курса коллоидной химии, решение типовых задач, тесты и контрольные вопросы, лабораторный практикум.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья» и 19.03.03 «Продукты питания животного происхождения».

ББК 24я73

© Дёмина О.В., Головнёва И.И., 2018
© ФГБОУ ВО «Красноярский государственный аграрный университет», 2018

ВВЕДЕНИЕ

Коллоидная химия занимает важное место в системе подготовки специалистов для различных областей пищевой промышленности при переработке сельскохозяйственного сырья. Учебное пособие составлено по учебной программе курса для сельскохозяйственных вузов.

Изучение раздела коллоидной химии в сельскохозяйственном вузе дает теоретическую основу для понимания таких дисциплин, как физиология, микробиология, почвоведение, агрохимия, защита растений, а знакомство с физико-химическими методами исследования позволяет шире использовать их для решения некоторых вопросов сельскохозяйственного производства. Кроме того, изучение физической и коллоидной химии дает богатейший материал для формирования диалектико-материалистического мировоззрения студентов.

Основной формой работы студента является самостоятельная работа с книгой. Приступая к изучению курса, целесообразно вначале ознакомиться с программой. Далее следует перейти к тщательному изучению отдельных тем программы по учебнику, руководствуясь методическим пособием.

После изучения каждой темы необходимо ответить на вопросы для самостоятельной проверки и решить типовые задачи. Вопросы, подобные вопросам для самопроверки, являются основой экзаменационных билетов. При возникновении затруднений следует обратиться за консультацией (письменной или устной) к преподавателю. Письменные самостоятельные задания – существенный компонент изучения курса. Они помогут проработать теоретический материал, систематизировать его и применить к решению практических примеров и задач. Эти задания могут показаться сложными, но они позволят перейти от стадии усвоения теоретического материала к стадии его применения.

Неумение решать задачи, субъективно ощущаемое теми, кто имеет пробелы в знании школьного курса или осваивает курс химии после большого перерыва в учебе, значительно ограничивает результативность занятий.

В то же время это неумение и следующий за ним отказ от попыток решать задачи приводит к тому, что некоторые знания и навыки вообще не формируются при таких занятиях даже при самых больших затратах времени.

1. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

1.1. Коллоидные системы

Вещества в диспергированном состоянии можно представить в виде совокупности большого числа мелких частиц. В дисперсной системе выделяют две фазы: непрерывную (*дисперсионную среду*) и прерывистую (*дисперсную фазу*).

К дисперсным системам относят также капиллярно-пористые материалы (почвы, горные породы, спрессованные порошки, поглотители, катализаторы и т.д.). Понятие «дисперсный» происходит от латинского – раздробленный, рассеянный.

Дисперсная фаза – измельченное вещество.

Дисперсионная среда – вещество, в котором распределена дисперсная фаза.

Степень раздробленности вещества дисперсной фазы называют степенью дисперсности. Степень дисперсности математически определяют как величину, обратную размеру частицы:

$$D = 1/a,$$

где D – степень дисперсности;

a – размер частицы (диаметр или длина ребра).

То есть чем меньше размер частиц, тем больше дисперсность.

Для всех дисперсных систем характерны два основных признака:

- 1) высокая дисперсность;
- 2) гетерогенность.

Эти признаки полностью определяют свойства и поведение дисперсных систем.

1.2. Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы классифицируются по различным признакам.

По кинетическим свойствам дисперсной фазы различают свобододисперсные системы, имеющие подвижную дисперсную фазу, и *связнодисперсные системы*, дисперсная фаза которых неподвижна.

К свобододисперсным системам относятся бесструктурные системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом в одну сплошную сетку и способны независимо перемещаться

в дисперсионной среде под влиянием броуновского движения или силы тяжести. Это приводит к тому, что такие системы не оказывают сопротивления сдвиговому усилию, обладают текучестью и всеми остальными свойствами, характерными для обычных жидкостей. К подобным системам относятся *лиозоли, достаточно разбавленные суспензии и эмульсии, аэрозоли.*

К *связнодисперсным системам* относятся системы, в которых частицы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил, образуя в дисперсионной среде своеобразные пространственные сетки или каркасы (структуры). Частицы такой структуры могут совершать только колебательные движения. К ним относятся *капиллярно-пористые тела, мембраны, гели, образовавшиеся из золь в результате потери ими устойчивости, студни, твердые растворы.*

По дисперсности (размеру частиц дисперсной фазы l) системы подразделяются на следующие виды (табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Классификация дисперсных систем по размеру частиц

Название системы	Характер и размеры частиц, м	Гетерогенность и устойчивость
Грубодисперсные системы (суспензии, эмульсии, аэрозоли)	Крупные частицы, $10^{-5} - 10^{-7}$	Гетерогенны, неустойчивы
Коллоидно-дисперсные системы (золи)	Коллоидные частицы, $10^{-7} - 10^{-9}$	Микрогетерогенны, довольно стойчивы
Истинные растворы	Молекулы, ионы, 10^{-10}	Гомогенны, устойчивы

Характерная для любой гетерогенной системы удельная поверхность ($S_{уд}$), т.е. поверхность (S), приходящаяся на единицу массы (m) или объема диспергируемого вещества (V), определяется по формулам

$$S_{уд} = \frac{S}{m}; \quad S_{уд} = \frac{S}{V}.$$

Степень раздробленности дисперсной системы может быть охарактеризована или поперечным размером частиц a , или обратной величиной $1/a$, называемой *дисперсностью*. Чем меньше размеры частицы, тем больше дисперсность и больше удельная поверхность системы. С ростом удельной поверхности увеличивается доля молекул или атомов, находящихся на поверхности раздела фаз и обладающих избыточной энергией, которую они приобрели в процессе

диспергирования, следовательно, в дисперсных системах велика роль поверхностных явлений.

Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различии в *агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды* и позволяет выделить девять типов систем. Сокращенно тип записывается в виде дроби, числитель которой указывает на агрегатное состояние дисперсной фазы, а знаменатель – дисперсионной среды (табл. 1.2).

В общем случае все системы, отвечающие коллоидной степени дисперсности, принято называть *золями*. Поэтому системы Ж/Г и Т/Г имеют общее название *аэрозоли*, Г/Ж, Ж/Ж, Т/Ж – *лиозоли*. В зависимости от природы дисперсной среды лиозоли называют гидрозолями, алкозолями, бензозолями и др.

Таблица 1.2 – Типы дисперсных систем

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение системы	Название дисперсной системы, примеры
Твердая	Жидкая	Т/Ж	Золи, суспензии. Пульпы, пасты, илы, бактерии, золи металлов в воде, взвеси
Жидкая	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии. Молоко, природная нефть, кремы, смазки
Газообразная	Жидкая	Г/Ж	Пены, газовые эмульсии. Флотационные, противопожарные, мыльные пены
Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые коллоидные растворы. Минералы, бетон, сплавы, ситаллы, композитные материалы, самоцветы
Жидкая	Твердая	Ж/Т	Пористые тела, капиллярные системы, гели. Адсорбенты, почвы, грунты, некоторые минералы
Газообразная	Твердая	Г/Т	Пористые и капиллярные системы, ксерогели. Пемза, силикагель, активные угли, катализаторы в газах
Твердая	Газообразная	Т/Г	Аэрозоли (пыли, дымы). Порошки, табачный дым, угольная, космическая пыль
Жидкая	Газообразная	Ж/Г	Аэрозоли (туманы). Туман, тучи, кучевые облака

Газообразная	Газообразная	Г/Г	Системы с флуктуациями плотности. Атмосфера Земли. Коллоидные системы отсутствуют
--------------	--------------	-----	---

По межфазному взаимодействию между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды системы могут быть *лиофильными* (в воде – *гидрофильными*) и *лиофобными* (в воде – *гидрофобными*). Для лиофильных систем характерно сильное межмолекулярное взаимодействие. Это взаимодействие приводит к образованию сольватных (в случае воды – гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы – сольватация (гидратация). Леофильные системы термодинамически устойчивы и характеризуются самопроизвольным диспергированием. Так, мыла и многие глины самопроизвольно «распускаются» в воде.

В лиофобных системах межмолекулярное взаимодействие слабое, диспергирование происходит за счет внешней работы. Образующиеся дисперсии термодинамически неустойчивы, хотя могут быть вполне устойчивы кинетически, существуя длительное время в метастабильном состоянии.

2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

2.1. Понятие об адсорбции

Пусть поверхность твердого тела граничит с газом. Частицы внутри твердого тела образуют кристаллическую решетку, их взаимодействие уравновешено. В то же время взаимодействия частиц на поверхности твердого тела не уравновешены, поэтому молекулы газовой фазы будут притягиваться поверхностью, что приведет к повышению концентрации на поверхности по сравнению с объемом газа. Это явление называется адсорбцией и представляет собой концентрирование вещества на границе раздела фаз. Вещество, поглощаемое из объемной фазы, называется адсорбатом или адсорбтивом, а вещество, на поверхности которого идет адсорбция, называется адсорбентом. Явление адсорбции открыто в XVIII в. Шееле, Фонтана, Ловитцем.

Различают физическую адсорбцию и хемосорбцию. Физическая адсорбция протекает самопроизвольно с установлением динамического равновесия между скоростью адсорбции и десорбции. Хемосорбция необратима, так как идет с образованием новых соединений.

Существует ряд способов количественного выражения адсорбции:

1) величина Γ , или гиббсовская адсорбция, – избыток числа молей адсорбата в объеме поверхностного слоя площадью 1 см^2 по сравнению с числом молей в том же объеме, если бы у межфазной границы не происходило изменение концентрации адсорбата, моль/ см^2 ;

2) a – количество адсорбата в объеме адсорбционного слоя, отвечающего единице массы адсорбента, моль/г;

3) α – количество адсорбированного вещества на единицу поверхности адсорбента, моль/ м^2 , ммоль/ см^2 .

Адсорбцию можно характеризовать изобарой, изопикной, изостерой, изотермой. При описании адсорбционных явлений чаще всего применяется изотерма, которая представляет собой зависимость количества адсорбированного вещества от концентрации (давления) в объеме фазы при постоянной температуре. На рисунке 2.1 схематически представлен вид изотерм при разных температурах. Изотерму можно разбить на три участка: начальный – почти линейный, когда адсорбция прямо пропорциональна концентрации, а поверхность почти свободна; конечный, отвечающий полному заполнению по-

верхности, и промежуточный участок, соответствующий средним степеням заполнения.

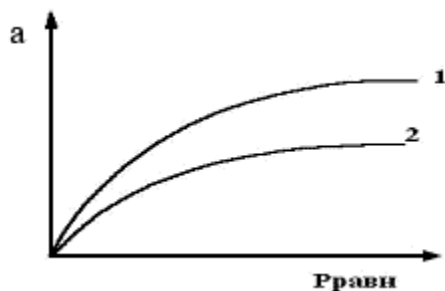


Рис. 2.1. Вид изотермы адсорбции при разных температурах:
1 – для T_1 ; 2 – для T_2 ; $T_1 < T_2$

Изотерма адсорбции описывается эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$a = \frac{x}{m} = Kp^{1/n}, \quad (2.1)$$

где x – количество адсорбированного вещества; m – масса адсорбента; p – равновесное давление газа; K и $1/n$ – константы.

Для адсорбции из раствора

$$\alpha = \beta \cdot C^{1/n}, \quad (2.2)$$

где C – равновесная концентрация. Если $C = 1$, то $\alpha = \beta$.

С ростом температуры K и β уменьшаются, а $1/n$ увеличивается. Константы уравнения можно определить графически. Для этого нужно прологарифмировать уравнение (2.2):

$$\lg a = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg C. \quad (2.3)$$

Это уравнение в координатах $\lg \alpha - \lg C$ будет прямой линией. Обычно α выражают в ммоль/г, а C – в ммоль/л. Уравнение Фрейндлиха пригодно только для интервала средних концентраций.

2.2 Типы адсорбционных взаимодействий

При адсорбции действуют в основном дисперсионные силы, которые вызываются согласованным движением электронов в сближающихся молекулах. Из-за этого даже молекулы с симметричным распре-

делением электронной плотности испытывают колеблющиеся по направлению движения отклонения от этой плотности. При сближении молекул эти колебания теряют независимость, что и вызывает притяжение. Часто имеют значение электростатические силы: ориентационные силы при адсорбции полярных молекул на поверхностях с постоянными электростатическими зарядами и индукционные, обусловленные появлением в адсорбирующихся молекулах дипольных моментов, наведенных зарядами поверхности, или появлением дипольных моментов в адсорбенте, наведенных адсорбирующимися диполями. Перечисленные силы являются силами притяжения. При сближении молекул адсорбата и адсорбента они уравниваются силами отталкивания, которые быстро растут на коротких расстояниях.

Адсорбирующаяся молекула взаимодействует со многими центрами на поверхности адсорбента. На практике при расчетах учитывается взаимодействие с 100–200 ближайшими атомами адсорбента.

Во многих случаях энергия индукционного и ориентационного взаимодействия намного меньше энергии дисперсионного взаимодействия, поэтому часто принимается, что последняя определяет энергию межмолекулярного притяжения.

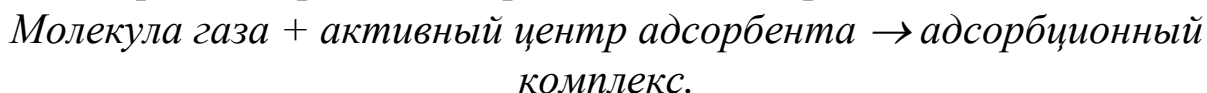
При адсорбции часто происходит образование водородной связи, например, в случае молекул воды, спиртов, эфиров, аминов на адсорбентах, поверхность которых покрыта гидроксильными группами (силикагель).

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра

Теория мономолекулярной адсорбции предложена Ленгмюром в 1915 году. При выводе уравнения учитывались следующие положения:

1. Адсорбция локализована и вызвана силами, близкими к химическим.
2. Адсорбция происходит на активных центрах на поверхности адсорбента (пики). Активные центры занимают незначительную часть поверхности.
3. Каждый активный центр адсорбирует только одну молекулу адсорбата, и на поверхности образуется его молекулярный слой.
4. Адсорбированные молекулы удерживаются активными центрами в течение определенного времени, которое зависит от температуры.
5. Силами взаимодействия между адсорбированными молекулами можно пренебречь.

Для вывода уравнения представим локализованную адсорбцию газа как квазихимическую реакцию между молекулами газа и активным центром адсорбента с образованием адсорбционного комплекса:



В этом случае

$$\alpha = kP\alpha_0, \quad (2.4)$$

где α – поверхностная концентрация адсорбата; α_0 – концентрация свободных активных центров на поверхности адсорбента; P – давление газа; k – константа, не зависящая от концентрации или давления и постоянная при данной температуре.

Поскольку каждый активный центр может занять одна молекула, то

$$\alpha + \alpha_0 = \alpha_{\max}, \quad (2.5)$$

где α_{\max} – поверхностная концентрация адсорбата при заполнении всех активных центров.

Уравнение (2.5) запишем в виде

$$\alpha_0 = \alpha_{\max} - \alpha \quad (2.6)$$

и подставим в (2.4):

$$\alpha = kP(\alpha_{\max} - \alpha). \quad (2.7)$$

Решив его относительно α , получим

$$\alpha = \alpha_{\max} \frac{kP}{1 + kP}. \quad (2.8)$$

Это уравнение адсорбции Ленгмюра. Его иногда записывают в виде

$$\alpha = \frac{\alpha_{\max} P}{1/k + P} = \frac{\alpha_{\max} P}{A + P}; \quad A = 1/k.$$

Поскольку a пропорционально α , то

$$a = \frac{a_{\max} kP}{1 + kP} = \frac{a_{\max} P}{A + P}, \quad (2.9)$$

где a_{\max} – количество адсорбата в молях, адсорбированное 1 граммом адсорбента при полном заполнении активных центров.

Уравнение Ленгмюра пригодно для описания адсорбции газов и растворенных веществ.

Чтобы получить выражение, пригодное для графического решения, делят давление P на обе части уравнения

$$\frac{P}{a} = \frac{1}{a_{\max}k} + \frac{P}{a_{\max}}. \quad (2.10)$$

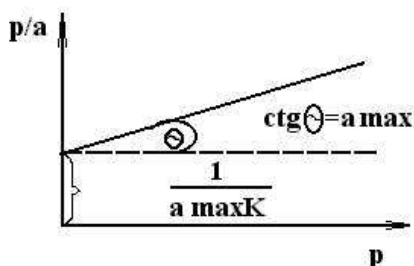


Рис. 2.2. Графическое решение уравнения Ленгмюра

Это уравнение прямой в координатах $P/a - P$ (рис. 2.2). Оно хорошо описывает адсорбцию, обусловленную силами, близкими по своей природе к химическим.

В некоторых случаях наблюдается ступенчатая адсорбция, когда изотерма состоит из ряда ступеней. По теории Ленгмюра это обусловлено тем, что на поверхности адсорбента существуют группы активных центров с резко различной активностью.

Теория полимолекулярной адсорбции Поляни

В практике эксперимента часто встречаются изотермы вида, представленного на рисунке 2.3. В точке A изотерма адсорбции Ленгмюра круто поднимается вверх. Это означает, что адсорбция не заканчивается после образования монослоя. Для объяснения этого явления Поляни в 1915 году предложил теорию полимолекулярной адсорбции, которую называют также потенциальной.

Теория Поляни особенно подходит для описания адсорбции паров на твердом теле.

Исходные положения теории:

1. Адсорбция обусловлена физическими силами.
2. Адсорбционные силы образуют около поверхности адсорбента со стороны газовой фазы непрерывное силовое поле. Активных центров на поверхности адсорбента нет.

3. Действие адсорбционных сил распространяется на расстояния, большие размера молекул адсорбата, т.е. у поверхности существует адсорбционный объем, заполненный молекулами адсорбата.

4. На некотором расстоянии от поверхности адсорбента действие адсорбционных сил уменьшается до нуля.

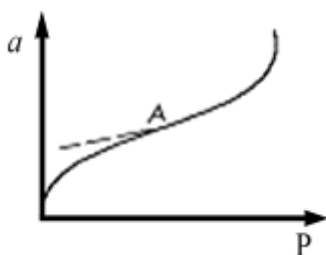


Рис. 2.3. Изотерма полимолекулярной адсорбции

5. Притяжение данной молекулы поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном пространстве других молекул, что делает возможной полимолекулярную адсорбцию.

6. Адсорбционные силы не зависят от температуры, т.е. адсорбционный объем с ростом температуры не меняется.

На рисунке 2.4 схематически показан разрез адсорбционного объема. В адсорбционном поле можно провести эквипотенциальные поверхности (поверхность с одинаковым адсорбционным потенциалом), на рисунке они обозначены через θ_i . Под адсорбционным потенциалом понимается работа, совершаемая против адсорбционных сил при перемещении 1 моля адсорбата из данной точки поля в газовую фазу.

На практике используются зависимости $\theta = f(V)$, которые называются характеристическими кривыми. На рисунке 2.5 представлена такая зависимость. Вид характеристических кривых зависит от природы адсорбента и не зависит от температуры.

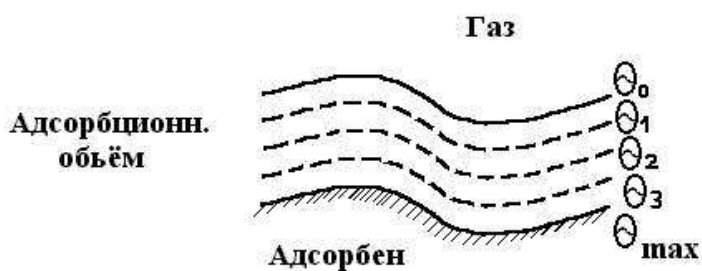


Рис. 2.4. Схема адсорбционного объема

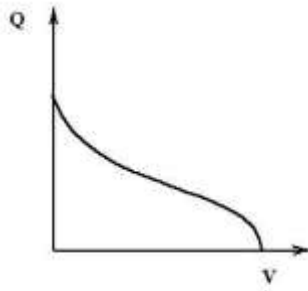


Рис. 2.5. Характеристическая кривая

Следует подчеркнуть, что теория Поляни применима к явлениям чисто физической адсорбции. Теория Ленгмюра с известными ограничениями охватывает физическую и химическую адсорбцию. Она непригодна в случае тонкопористых адсорбентов с сужающимися порами. В таких местах из-за аддитивности дисперсионных сил адсорбция более интенсивна.

Теория Поляни не позволяет вывести уравнение изотермы адсорбции.

2..3 Капиллярная конденсация

Капиллярная конденсация наблюдается при наличии у адсорбента мелких пор. Пары в порах конденсируются при давлении, меньшем давления насыщенного пара над плоской поверхностью из-за образования в капиллярах вогнутых менисков, которые возникают, если жидкость смачивает стенки капилляра. Зависимость между давлением пара над вогнутым мениском и давлением насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости выражает уравнение Томсона:

$$P = P_s \exp\left(-\frac{2\sigma V_{\text{mol}}}{rRT}\right), \quad (2.11)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости; V_{mol} – мольный объем жидкости. Уравнение (2.11) выведено для случая шаровидного мениска.

При адсорбции, сопровождающейся капиллярной конденсацией, наблюдается явление гистерезиса, или несовпадение изотерм адсорбции и десорбции. Гистерезис возникает за счет того, что сухие стенки капилляра содержат адсорбированный воздух, который препятствует их смачиванию.

2.4. Хемосорбция

Хемосорбция осуществляется за счет химических сил. Иногда бывает трудно провести границу между физической адсорбцией и хемосорбцией. Обычно физическая адсорбция обратима, ее теплота составляет 8,37–33,47 Дж/моль, теплота хемосорбции достигает 836,8 кДж/моль. Хемосорбция необратима. Высокая температура снижает физическую адсорбцию и способствует хемосорбции. При десорбции хемосорбированного вещества уход молекул происходит за счет разрыва связей поверхностных соединений, образовавшихся при хемосорбции.

Энергия активации хемосорбции возрастает с повышением степени покрытия поверхности хемосорбированным веществом. Это обусловлено существованием активных центров с различными энергиями активации.

Типичным примером хемосорбции является адсорбция кислорода на угле. Поверхность угля имеет атомы углерода со свободными валентностями, на которые адсорбируется кислород. При нагревании с поверхности уходят окислы углерода.

2.5. Теплота адсорбции

Для проверки теорий адсорбционных сил необходимо знать теплоты адсорбции. Измерить адсорбционные силы непосредственно нельзя, так как нет инструмента для их определения внутри тонкого поверхностного слоя. Эти силы проявляются через изменение внутренней энергии, которое можно определить экспериментально, поскольку теплота адсорбции $Q = -\Delta U$, и сравнить с вычисленным на основе теоретических представлений. Адсорбция, как правило, процесс экзотермический, идет с уменьшением свободной энергии и энтропии: $\Delta U = \Delta F + T\Delta S < 0$. Q измеряют калориметрически, хотя чувствительность современных установок для таких измерений недостаточна. Этим недостатком лишен термодинамический метод, описание которого можно найти в литературе.

Существует два способа выражения теплоты адсорбции.

1. Интегральная теплота адсорбции $q_{\text{инт}}$ – общее количество выделившегося при адсорбции тепла, отнесенное к 1 г адсорбента:

$$q_{\text{инт}} = \frac{Q}{m}. \quad (2.12)$$

Измеряется в Дж/г адсорбента. Пропорциональной зависимости между интегральной теплотой адсорбции и количеством адсорбированного вещества нет, так как в начале процесса газ адсорбируется на наиболее активных центрах с максимальным тепловым эффектом, а в конце процесса взаимодействие протекает на менее активных центрах.

2. Дифференциальная теплота адсорбции. Пусть на поверхности адсорбента адсорбировалось n молей адсорбата и выделилось Q Дж тепла. Затем адсорбировалось еще dn молей адсорбата с тепловым эффектом dQ . Дифференциальной теплотой адсорбции называется тепло, выделившееся при дополнительной адсорбции малого количества адсорбата и пересчитанное на один его моль:

$$q_{\text{диф}} = \frac{dQ}{dn}. \quad (2.13)$$

Единица измерения Дж/моль. Дифференциальная теплота адсорбции уменьшается в ходе процесса, так как по мере насыщения более активных центров молекулы адсорбируются на менее активные участки.

2.6. Скорость адсорбции

Скорость физической адсорбции на непористых адсорбентах велика, процесс протекает в несколько секунд. Наблюдающаяся иногда замедленность процесса может быть обусловлена строением адсорбента, например, пористостью. В этом случае для проникновения молекул в поры требуется время. Уравнение скорости адсорбции имеет вид:

$$\frac{da}{d\tau} = k(\alpha_{\text{равн}} - \alpha_{\tau}), \quad (2.14)$$

где $\alpha_{\text{равн}}$ – количество адсорбированного вещества, отвечающее равновесию при данных условиях; α_{τ} – количество адсорбированного вещества к моменту времени τ ; k – константа, зависящая от размера адсорбирующей поверхности и от коэффициента диффузии.

Иногда используют параболическое уравнение, аналогичное уравнению Фрейндлиха

$$\alpha = k\tau^{1/n}. \quad (2.15)$$

Для изучения кинетики адсорбции используют весы Мак-Бена. Чашечку весов с адсорбентом помещают в среду адсорбата и по растяжению откалиброванной пружины находят привес адсорбата.

С ростом температуры скорость адсорбции возрастает, но при этом падает адсорбция, отвечающая равновесному состоянию, так что кинетические кривые для разных температур пересекаются друг с другом.

2.7. Влияние свойств адсорбента и адсорбата на адсорбцию

Пористость и физическое состояние адсорбента сильно влияют на его адсорбционные свойства. Аморфные адсорбенты лучше адсорбируют газ, чем кристаллические, что обусловлено шероховатостью аморфных веществ. У непористых адсорбентов поверхность невелика и составляет 1–10 м²/г. Обычно используют высокодисперсные пористые адсорбенты. Их готовят в виде гранул или таблеток. В качестве тонкопористых адсорбентов используют древесный уголь, силикагель, алюмогель, алюмосиликагель. Для активации угля проводят обработку в атмосфере водяного пара или диоксида углерода при 750–950°С, что позволяет удалить из пор органические вещества. У активных углей удельная поверхность равна 300–1000 м²/г, а диаметр пор составляет 30–90 ангстрем.

Другой адсорбент – силикагель – гидратированный диоксид кремния, приготовленный в виде пористого тела. Удельная поверхность у него – 400–500 м²/г.

Широко применяются молекулярные сита, например цеолиты, кристаллы которых построены из чередующихся кремне- и алюмо-кислородных тетраэдров и содержат поры диаметром 4–7,5 нм.

Установлено, что температура кипения вещества и адсорбция связаны друг с другом. Адсорбция увеличивается с ростом температуры кипения адсорбата.

3. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР – ГАЗ

3.1. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества

При адсорбции вещества на границе раздела фаз происходит уменьшение поверхностного натяжения. По способности адсорбироваться различают поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества.

ПАВ накапливаются в поверхностном слое, для них Γ больше нуля. Для этого их поверхностное натяжение должно быть ниже такового у растворителя, а растворимость небольшой, т.е. взаимодействие между молекулами ПАВ и молекулами растворителя меньше, чем взаимодействие между молекулами растворителя.

Дифильные молекулы изображаются символом O , где кружок – полярная группа, а черточка – неполярный радикал.

В водных растворах в качестве ПАВ будут выступать жирные кислоты, их мыла, сульфокислоты и их соли, спирты, амины. Молекулы этих веществ состоят из полярной группы и неполярного радикала.

Для поверхностно-инактивных веществ Γ – меньше нуля, растворимость их высока, а поверхностное натяжение – больше, чем у растворителя. К этой группе относятся кислоты, щелочи и их соли.

Для некоторых веществ $\Gamma = 0$. Это, например, сахар в воде. В его присутствии поверхностное натяжение на границе вода – воздух не меняется.

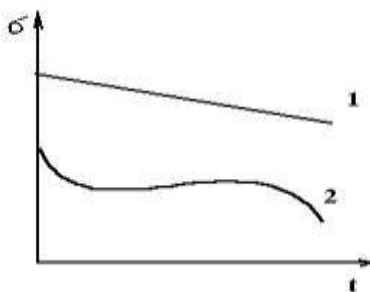


Рис. 3.1. Температурная зависимость поверхностного натяжения:
1 – индивидуальная жидкость; 2 – раствор ПАВ

Поверхностное натяжение индивидуальной жидкости уменьшается с ростом температуры по прямой линии, для раствора ПАВ эта

зависимость проходит через максимум, что объясняется десорбцией вещества в некотором интервале температур.

Уравнение Гиббса. Фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса было выведено в 1876 году. Ниже приводится его упрощенный вывод.

Пусть имеется раствор ПАВ с поверхностью w и поверхностным натяжением σ . Его поверхностный слой содержит избыток в 1 моль растворенного вещества. Тогда

$$\Gamma = \frac{1}{w}. \quad (3.1)$$

Пусть в объеме раствора содержится также 1 моль ПАВ. Перенесем мысленно весьма малое количество ПАВ из объема в поверхностный слой. При этом σ изменится на $d\sigma$. На перенос будет затрачена работа на преодоление осмотического давления $Vd\pi$ (V – объем раствора, $d\pi$ – изменение осмотического давления за счет переноса).

Изменение поверхностной энергии равно значению затраченной осмотической работы с обратным знаком:

$$\omega d\sigma = -Vd\pi.$$

Так как $V = RT/\pi$ и для разбавленных растворов π пропорционально c , то

$$\omega d\sigma = \frac{-RT \cdot d\pi}{\pi} = \frac{-RT \cdot dc}{c}. \quad (3.2)$$

Подставив в (3.2) w из (3.1), получим

$$\Gamma = -\frac{c \cdot d\sigma}{RT \cdot dc}. \quad (3.3)$$

Для концентрированных растворов вместо концентрации используют активность. Анализ уравнения показывает, что при $d\sigma/dc > 0$, $\Gamma < 0$ и наоборот, $-\frac{d\sigma}{dc}$ – поверхностная активность, ее обозначают через G и называют Гиббсом:

$$\Gamma = \frac{c \cdot G}{RT}, \quad (3.4)$$

$$G = \frac{RT \cdot \Gamma}{c}. \quad (3.5)$$

Уравнение Гиббса выведено на основе термодинамических представлений и подтверждено экспериментально Мак-Беном и А.Н. Фрумкиным.

С помощью уравнения по изотерме поверхностного натяжения можно построить изотерму адсорбции, как это представлено на рисунке 3.2. Для этого берут точку на изотерме поверхностного натяжения, проводят через нее касательную и прямые, параллельные осям координат. При этом отношение отрезков $z/c = -d\sigma/dc$. Подставив это значение в уравнение Гиббса вместо $-d\sigma/dc$, получим

$$\Gamma = -\frac{cd\sigma}{RTdc} = z/RT.$$

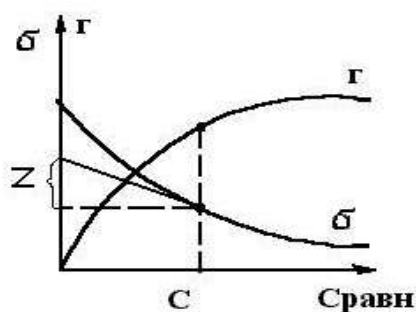


Рис. 3.2. Построение изотермы адсорбции по изотерме поверхностного натяжения

По ряду точек изотермы поверхностного натяжения находят соответствующие Γ и строят изотерму адсорбции.

Уравнение Шишковского: для малых концентраций ПАВ поверхностное натяжение уменьшается прямо пропорционально концентрации:

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma = kc. \quad (3.6)$$

С ростом концентрации справедливым становится уравнение Б.А. Шишковского, найденное в 1908 году:

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \ln\left(\frac{c}{A+1}\right), \quad (3.7)$$

где B – константа, при 20°C равная 0,2. $1/A$ – константа, характерная для каждого ПАВ. Ее называют удельной капиллярной постоянной. Пользуясь уравнением Шишковского, Ленгмюр в 1917 году перешел от уравнения Гиббса к уравнению Ленгмюра. Для этого уравнение преобразуется к виду

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \cdot \ln(C + A) - \sigma_0 B \cdot \ln A,$$

дифференцируется:

$$\frac{-d\sigma_0}{dc} = \frac{B \cdot \sigma_0}{(A + C)}$$

и подставляется в уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{cd\sigma}{RTdc} = \frac{cB\sigma_0}{RT(A+c)} = \frac{B\sigma_0 c/A}{RT(1+c/A)}.$$

Приняв $\frac{B \cdot \sigma_0}{RT} = \alpha_{\max}$, $1/A = k$ и учитывая, что при малых концентрациях Γ примерно равно α , получим

$$\alpha = \frac{\alpha_{\max} \cdot k \cdot c}{(1 + kc)}.$$

3.2. Строение молекул ПАВ и адсорбция

Молекулы ПАВ дифильны, т.е. состоят из полярной группы: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{SH}$, $-\text{CNS}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$ и неполярного углеводородного радикала. Согласно правилу Дюкло-Траубе, поверхностная активность веществ на границе раствор – воздух возрастает в 3,2 раза с увеличением длины цепи радикала на одно звено. Причина подобного явления в том, что с ростом длины углеводородной цепи падает растворимость соединения в воде, и оно стремится перейти в поверхностный слой.

По другой формулировке этого правила поверхностная активность соединений увеличивается в геометрической прогрессии, при росте длины цепи – в арифметической прогрессии.

Правило Дюкло-Траубе соблюдается для гомологических рядов жирных кислот, спиртов, аминов и т.д. При повышении температуры отношение 3,2 уменьшается и стремится к 1.

Правило соблюдается только для водных растворов. В неполярных растворителях наблюдается обращение правила из-за повышения растворимости с ростом длины цепи.

Пленки на жидких поверхностях

При нанесении на поверхность воды малорастворимых жидкостей последние могут образовывать на ней капли, если их молекулы неполярны, или растекаться в виде мономолекулярного слоя, если их

молекулы дифильны, как в случае высших жирных кислот, спиртов, аминов.

В зависимости от количества молекул жидкости на поверхности воды мономолекулярные пленки могут быть в газообразном или конденсированном состоянии.

Газообразные пленки возникают в том случае, когда силы взаимодействия между молекулами пленки невелики. Молекулы при этом удаляются друг от друга на возможно большие расстояния. При этом полярная группа молекулы погружена в воду, а радикал лежит плашмя на поверхности. Такую пленку можно считать двумерным газом, который на поверхности создает давление. Как и в случае трехмерного газа, для него справедливо уравнение состояния $PV = RT$.

Состояние реального трехмерного газа описывается уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT.$$

По Фрумкину для двухмерного газа в соответствующих условиях:

$$\left(\Delta + \frac{\alpha}{\omega^2}\right) (\omega - \beta) = RT, \quad (3.8)$$

где α и β соответствуют a и b в уравнении Ван дер Ваальса; $\Delta = \sigma - \sigma_0$; ω – поверхность, занимаемая 1 молекул вещества в условиях двухмерного газа.

Конденсированные пленки возникают, когда силы, тангенциально действующие между углеводородными радикалами молекул ПАВ в поверхностной пленке, велики. При этом молекулы ориентируются параллельно друг другу и перпендикулярно поверхности воды.

Обычно конденсированные пленки жидкие, но если силы, действующие между радикалами, не позволяют молекулам перемещаться, то такие пленки можно рассматривать как твердые. Их образуют вещества с длиной радикала $C = 20-24$.

Существуют также растянутые пленки, промежуточные по свойствам между газообразными и конденсированными. Они образуются из конденсированных при повышении температуры. Ленгмюр сконструировал весы, которые позволяют определить давление, создаваемое пленками на поверхности. По зависимости поверхностного давления от площади поверхности в кювете весов Ленгмюра можно определить размер и форму молекул, образующих пленку.

4. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – РАСТВОР

Явление адсорбции поверхностью твердого тела вещества из раствора сложнее адсорбции газов, паров и чистых жидкостей, так как в этом случае наряду с адсорбатом будет наблюдаться и конкурентная адсорбция растворителя. Кроме того, имеет место взаимодействие молекул адсорбата с молекулами среды.

Обычно различают адсорбцию электролитов и неэлектролитов.

Молекулярная адсорбция из растворов

Количество вещества, адсорбированного 1 г адсорбента из раствора, определяют по формуле

$$a = \frac{(C_0 - C)V \cdot 1000}{m}, \quad (4.1)$$

где C_0 и C – начальная и равновесная концентрации, моль/л; V – объем раствора, л; m – масса адсорбента, г; 1000 – переводной множитель в ммоль/г.

Концентрационная зависимость адсорбции из растворов характеризуется обычной изотермой адсорбции. Для достаточно разбавленных растворов можно пользоваться уравнением Фрейндлиха или уравнением Ленгмюра.

Величина гиббсовской адсорбции определяется экспериментально. Если общее число молей в растворе равно n , мольная доля адсорбата до адсорбции N_0 , при равновесии N , то

$$\Gamma = \frac{n(N_0 - N)}{mS_{\text{уд}}}, \quad (4.2)$$

где m – масса адсорбента, $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность адсорбента.

Так как природа среды влияет на адсорбцию, то для оценки поведения растворителя можно пользоваться рядом критериев.

Чем больше поверхностное натяжение среды, тем хуже ее молекулы адсорбируются на твердом теле.

Другой критерий пригодности растворителя как среды для адсорбции – теплота смачивания адсорбента растворителем. Она определяется по формуле

$$Q = S_{\text{уд}}(E_1 - E_2), \quad (4.3)$$

где E_1 и E_2 – полная поверхностная энергия на границе адсорбент – воздух и адсорбент – жидкость.

Обычно теплота составляет 4,18–83,6 Дж/г адсорбента. Чем выше теплота смачивания, тем лучше растворитель взаимодействует с адсорбентом, тем худшей средой он будет для адсорбции. Можно принять, что чем лучше среда растворяет адсорбат, тем хуже в этой среде идет адсорбция.

Адсорбенты бывают полярными и неполярными. Считается, что неполярные адсорбенты лучше адсорбируют неполярные вещества и наоборот.

При увеличении пористости адсорбента возрастает адсорбция малых молекул адсорбата из раствора. Крупные молекулы не попадают в узкие поры, и адсорбция уменьшается. Это может привести к обращению правила Дюкло-Траубе.

При оценке свойств адсорбента пользуются правилом Ребиндера: вещество C может адсорбироваться на поверхности раздела фаз A и B , если его наличие в поверхностном слое приводит к уравниванию разности полярностей этих фаз. Для примера можно взять диэлектрическую проницаемость. Для выполнения правила необходимо соблюдение соотношения $\varepsilon_A > \varepsilon_C > \varepsilon_B$, или $\varepsilon_A < \varepsilon_C < \varepsilon_B$.

Из правила следует, что чем больше разность полярностей между растворимым веществом и раствором, т.е. меньше растворимость вещества, тем лучше оно будет адсорбироваться.

Согласно правилу дифильные молекулы ПАВ адсорбируются на границе так, что полярная часть обращена к полярной фазе и наоборот.

Исходя из этого можно утверждать, что все полярные гидрофильные поверхности должны хорошо адсорбировать ПАВ из неполярных или слабо полярных жидкостей, а неполярные гидрофобные поверхности хорошо адсорбировать ПАВ из полярных жидкостей.

С увеличением молекулярного веса адсорбата его способность адсорбироваться возрастает. Ароматические соединения адсорбируются лучше алифатических.

Из-за транспортных ограничений адсорбция в растворах идет медленно. Время установления адсорбционного равновесия возрастает с увеличением молекулярного веса кислоты.

С ростом температуры адсорбция из раствора снижается, но в меньшей степени, чем адсорбция газов.

На рисунке 4.1 представлена зависимость гиббсовской адсорбции от концентрации.

При высоких концентрациях адсорбата его содержание в поверхностном слое и в объеме раствора становится большим и одинаковым. Этим объясняется снижение адсорбции при больших N .

В точке пересечения с осью абсцисс кривой 3 концентрация поверхностного и объемного растворов одинаковы, и данный адсорбент не может разделить смеси. Такое явление называется азеотропией.

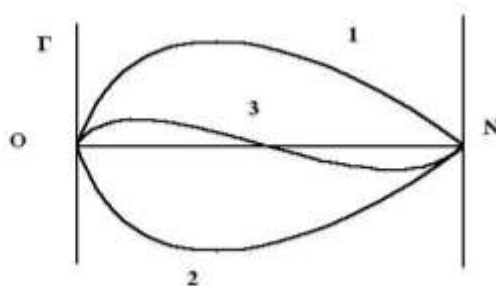


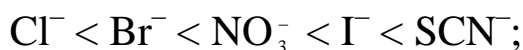
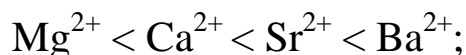
Рис. 4.1. Зависимость Γ от мольной доли адсорбата N : 1 – сильная адсорбция адсорбата и слабая растворителя; 2 – слабая адсорбция адсорбата и сильная растворителя; 3 – слабая адсорбция компонентов

Адсорбция из растворов играет огромную роль в физико-химических процессах, происходящих в живых организмах. Проникновение веществ через полупроницаемые мембраны начинается с адсорбции.

Адсорбция широко используется в технологических схемах для удаления или концентрирования тех или иных веществ. На явлении адсорбции основаны методы различных видов хроматографического анализа.

Ионная адсорбция

Адсорбция электролитов зависит от природы адсорбента. Ионы, способные поляризоваться, адсорбируются только на поверхности из полярных молекул или ионов. Чем больше радиус иона адсорбата при одинаковом заряде, тем лучше он адсорбируется. Это обусловлено большей поляризуемостью и меньшей гидратацией больших ионов. По способности адсорбироваться можно составить следующие ряды:



Обменная адсорбция

Обменная адсорбция наблюдается в том случае, если на поверхности адсорбента уже адсорбирован ион. Тогда обмен может идти между двойным электрическим слоем адсорбента и средой. Обмен ионами при этом происходит в эквивалентных количествах.

Для обменной адсорбции имеет место ряд особенностей.

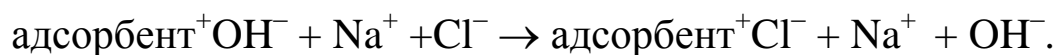
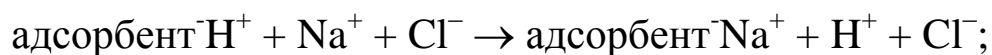
1. Обменная адсорбция специфична: к обмену способны только определенные ионы. Различают кислотные и основные адсорбенты. Кислотные адсорбенты обменивают с растворами катионы, а основные – анионы. Существуют и амфотерные адсорбенты, способные на обмен ионов обоих видов.

2. Обменная адсорбция не всегда обратима.

3. Обменная адсорбция протекает медленнее, чем молекулярная адсорбция.

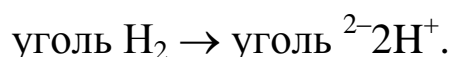
4. При обменной адсорбции может меняться рН среды.

Пример адсорбции:

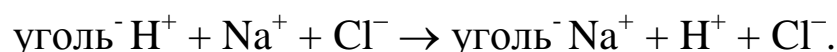


Обменная адсорбция имеет большое значение в биологии, земледелии, технике. Почва поглощает ионы калия, аммония, выделяет ионы кальция, магния, почти не поглощает хлорид-, нитрат-, сульфат-ионы. Способностью к поглощению обладает высокодисперсная смесь нерастворимых алюмосиликатов почвы. Для очистки воды, концентрирования растворов широко применяются ионообменные смолы.

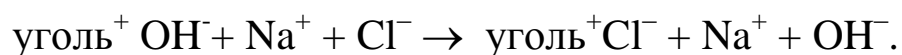
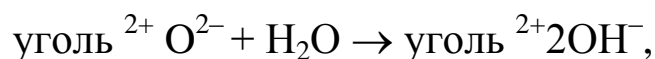
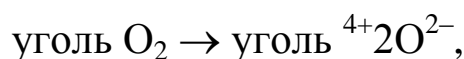
Обменная адсорбция наблюдается на угле, хотя он не обладает полярностью. Для объяснения этого факта А.Н. Фрумкин предложил следующую схему. Уголь адсорбирует молекулу водорода, который при контакте с адсорбентом образует ион водорода:



Этот комплекс способен к ионному обмену:



С кислородом:



Явления смачивания

Смачивание определяется интенсивностью взаимодействия между молекулами разных веществ, и в этом смысле явление близко к адсорбции.

При смачивании твердого тела жидкостью наблюдается растекание капли по поверхности вплоть до образования монослоя. Смачивание не всегда бывает полным, в этом случае между каплей и поверхностью образуется так называемый угол смачивания. Его величина может быть больше или меньше 90° , как это показано на рисунке 4.2. Принято проводить измерение угла смачивания со стороны жидкой фазы.

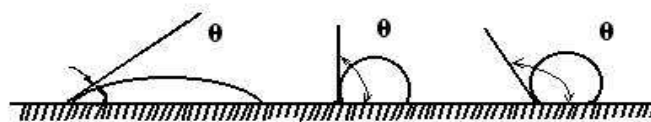


Рис. 4.2. Угол смачивания для жидкостей разной природы

Смачивание твердого тела жидкостью можно рассматривать как результат действия сил поверхностного натяжения. Возьмем случай неполного смачивания, представленный на рисунке 4.3. Окружность капли является границей взаимодействия трех сред: жидкости 1, воздуха 2 и твердого тела 3.

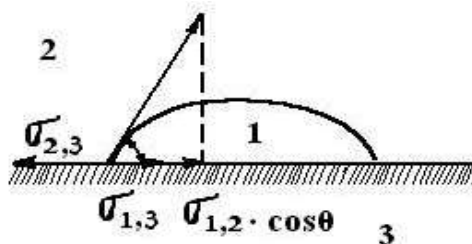


Рис. 4.3. Зависимость краевого угла от поверхностных натяжений на разных границах раздела: 1 – жидкость; 2 – воздух; 3 – твердое тело

Условие равновесия выражается уравнением Юнга:

$$\sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cos\theta \quad (4.4)$$

или

$$\cos\theta = (\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3})/\sigma_{1,2}. \quad (4.5)$$

Смачивание сопровождается уменьшением поверхностной энергии. Из двух жидкостей лучше смачивает поверхность та, при растекании капли которой поверхностная энергия уменьшается на большую величину.

Если поверхность находится в контакте с полярной водой и неполярным углеводородом, наблюдается избирательное смачивание. В этом случае краевой угол смачивания меньше 90° , и такая поверхность называется гидрофильной.

Если твердое тело лучше смачивается неполярным растворителем, то для воды краевой угол смачивания – больше 90° , и поверхность называется гидрофильной.

Избирательное смачивание водой наблюдается, когда разность полярностей между водой и твердым веществом меньше, чем между неполярным углеводородом и твердым веществом. К веществам с гидрофильной поверхностью относятся кварц, корунд, гипс, оксиды и гидроксиды металлов, целлюлоза.

Избирательное смачивание неполярным углеводородом наблюдается тогда, когда разность полярностей между углеводородом и твердым веществом меньше, чем между веществом и водой. К гидрофобным веществам относятся углеводороды, сульфиды тяжелых металлов, тальк, графит, сера.

Краевой угол измеряют экспериментально, хотя при этом существует ряд трудностей. На величину угла оказывают влияние следы загрязнений поверхности, наличие пленки окисла, адсорбированный воздух, шероховатость, условия образования поверхности.

Смачивание играет большую роль в технологических процессах, например, при флотации. В основе метода лежит использование различий в смачиваемости разделяемых частиц водой. Рассмотрим поведение малых гидрофобных и гидрофильных частиц на границе раздела вода – воздух и вода – масло. Гидрофильные частицы на обеих границах будут втягиваться в воду и тонуть. Гидрофобная частица остается на границе раздела при условии, что она не очень тяжелая.

Сернистые соединения руд более гидрофобны, чем пустая порода (кварц). Для большей эффективности в пульпу вводят воздух (пенная флотация). При всплывании пузырьки собирают на своей поверхности те частицы, на которых вода образует большой краевой угол. Так, на поверхности пульпы образуется минерализованная пена, которую удаляют в виде концентрата. Оптимальный размер зерен минерала при флотации 0,15–0,01 мм.

Для повышения эффективности флотации применяют коллекторы. Это дифильные органические соединения, которые адсорбируются на поверхности минерала так, что полярная часть обращена к адсорбенту, а радикал – наружу. Гидрофобность частицы при этом возрастает. Часто для этих целей используют ксантогенаты – ROCS_2M , где М – щелочной металл.

Близка к явлениям смачивания и адсорбции адгезия. Это явление возникает в том случае, когда две взаимно нерастворимые жидкости или жидкость и твердое тело, или два твердых тела приводятся в соприкосновение и прилипают друг к другу под действием межмолекулярных сил.

Работа адгезии двух жидкостей определяется по уравнению Дюпре:

$$\frac{A}{S} = \sigma_{1.2} + \sigma_{2.3} - \sigma_{1.3}, \quad (4.6)$$

для системы жидкость – твердое тело

$$\frac{A}{S} = \sigma_{1.2} + \sigma_{1.2}\cos\theta = \sigma_{1.2}(1 + \cos\theta). \quad (4.7)$$

Кроме адгезии различают еще когезию: слипание двух слоев одного и того же вещества.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятиям «сорбция», «адсорбция», «абсорбция», «хемосорбция», «десорбция».
2. Почему различно энергетическое состояние частиц, составляющих конденсированную (твердую или жидкую) фазу, на границе раздела фаз и внутри?
3. Что такое поверхностное натяжение? Как оно возникает, как его можно измерить?
4. Какие факторы влияют на свободную энергию поверхности?
5. Какие виды адсорбции вы знаете? Какие из них наблюдаются в системе почва – почвенный раствор – атмосфера?
6. Какие вещества называют поверхностно-активными (ПАВ)? Как они классифицируются, каковы характерные особенности в строении их молекул? Как применяются ПАВ в сельском хозяйстве?
7. Каково строение адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ на границе раздела газ – водный раствор?
8. Что такое смачиваемость? Как ее можно охарактеризовать количественно?

9. Какие поверхности называются гидрофильными, гидрофобными?

10. Какие факторы влияют на смачиваемость? Как увеличить смачиваемость водой гидрофобной поверхности?

11. Основные положения теории адсорбции Ленгмюра, вывод уравнения адсорбции на границе твердое тело – газ.

12. Объясните смысл констант уравнения Гиббса.

13. В чем сущность хроматографического метода анализа?

14. Что такое капиллярная конденсация?

15. Применим ли принцип Ле Шателье к явлениям адсорбции? Как влияет увеличение температуры на величину удельной адсорбции?

16. Что такое удельная адсорбция, от каких факторов она зависит?

17. Что такое теплота смачивания? Как связана адсорбционная активность поглотителя с теплотой смачивания?

18. Объясните, в каких случаях при адсорбции электролита нарушается электронейтральность поверхности твердой фазы.

19. Что такое обменная адсорбция? Рассмотрите механизм обменной адсорбции на почвенном поглощающем комплексе. Проанализируйте уравнение Никольского.

20. Что такое иониты, в чем сущность действия катионитов, анионитов, где они используются?

Решение типовой задачи

1. Рассчитайте, пользуясь уравнением Фрейндлиха, сколько органической кислоты может быть поглощено почвой, если в почвенном растворе установилась равновесная концентрация 2,7 ммоль/л. Константы уравнения Фрейндлиха имеют вид: $K = 4,5$; $\frac{1}{n} = 0,4$.

Решение. Уравнение Фрейндлиха имеет в данном случае вид:

$$\Gamma = 4,5 \cdot C^{0,4}.$$

Прологарифмируем его: $\lg \Gamma = \lg 4,5 + 0,4 \lg C$.

Подставим значение C и найдем $\lg \Gamma$, пользуясь таблицей логарифмов: $\lg \Gamma = 0,6532 + 0,4 \cdot \lg 2,7 = 0,6532 + 0,4 \cdot 0,4314$.

Теперь прологарифмируем $\lg \Gamma$ (таблица антилогарифмов).

$$\lg \Gamma = 0,826; \quad \Gamma = 6,70 \text{ ммоль/100 г.}$$

5. ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

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

*Коллоидное состояние – высокодисперсное состояние, когда вещество раздроблено до частиц размерами 10^{-9} – 10^{-7} м, невидимых в оптический микроскоп, но представляющих собой агрегаты, состоящие из молекул или ионов, такого множества, что этим частицам присущи свойства отдельной термодинамической фазы, называемой *дисперсной*. Среда, в которой распределены частицы дисперсной фазы, называется *дисперсионной средой*.*

Коллоидные растворы по размеру частиц (10^{-9} – 10^{-7} м) занимают промежуточное положение между истинными растворами (10^{-10} м) и грубодисперсными системами (более 10^{-7} м), поэтому они могут быть получены либо соединением отдельных частиц растворенного вещества в более крупные агрегаты, либо диспергированием крупных частиц на более мелкие. В соответствии с этим методы получения коллоидных систем растворов делятся на *конденсационные и диспергационные*. Отдельно стоит метод *пептизации*, заключающийся в переводе в коллоидный раствор осадков, первичные частицы которых уже имеют коллоидные размеры. Наконец, в некоторых случаях коллоидные системы могут образоваться путем *самопроизвольного диспергирования* дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Общими условиями получения коллоидных систем независимо от метода синтеза являются:

- нерастворимость или достаточно малая растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде,
- наличие в системе, в которой образуются частицы, веществ, способных стабилизировать эти частицы, а в случае конденсационных методов и замедлять (приостанавливать) их рост. Такими веществами могут быть как чужеродные вещества, специально вводимые в систему, так и вещества, образующиеся при взаимодействии дисперсной фазы с дисперсионной средой (стабилизаторы).

Любое вещество можно получить в коллоидном состоянии, если подобрать для него соответствующую среду. Например, хлорид натрия можно получить в коллоидном состоянии при диспергировании его в бензоле, в котором он не растворяется и не образует истинные растворы. Сера хорошо растворяется в этиловом спирте, образуя ис-

тинный раствор, в воде же она может давать только коллоидный раствор, так как в ней она не растворяется. Разнообразие типов и форм дисперсных систем основывается на многочисленности методов их получения.

5.1. Диспергационные методы

Это способы получения лиофобных зелей путем дробления крупных кусков вещества до агрегатов коллоидных размеров.

Особенности диспергационных методов:

- измельчение производится в инертной среде;
- диспергирование является самопроизвольным процессом.

Образование дополнительной межфазной поверхности связано с накоплением дополнительной свободной поверхностной энергии и происходит за счет совершения внешней работы.

В зависимости от вида внешней работы, которая совершается над грубодисперсной системой, диспергационные методы можно подразделить на механические, ультразвуковые, электрические.

Механическое дробление в зависимости от внешнего воздействия делится на способы: резание, раскалывание, удар, раздавливание, истирание. При механическом дроблении или растирании даже в присутствии стабилизатора образуются обычно порошки, размер частиц которых не меньше нескольких микрометров (мкм). Поэтому методы диспергирования значительно уступают методам конденсации по дисперсности полученных систем.

Измельчение до размеров нескольких десятков микрон осуществляется в шаровых, коллоидных мельницах и краскотерах.

Наибольшую степень дисперсности (0,1–1,0 микрона) можно получить в коллоидных мельницах с узким зазором между вращающимся ротором (10–20 тыс. об/мин) и неподвижным корпусом, частицы разрываются или истираются в зазоре.

Диспергирование с помощью *ультразвуковых* колебаний (более 20000 Гц в секунду) происходит за счет разрывающих усилий и эффективно для веществ с малой прочностью (смола, серы, графита, гипса). Под влиянием ультразвуковых колебаний возникают местные, быстро чередующиеся сжатия и расширения вещества, приводящие к образованию мельчайших полостей – кавитаций, что разрушает твердую фазу.

К электрическому диспергированию можно отнести получение золей электрораспылением в вольтовой дуге металлических электродов, погруженных в дисперсионную среду. При прохождении тока через электроды возникает вольтова дуга и образуется облачко высокодисперсного металла. Переменный ток проходит по слою металлического порошка и вызывает в точках неполного касания электрический разряд.

5.2. Конденсационные методы получения лиозолей

По сравнению с дисперсионными методы конденсации более многочисленны, разнообразны и находят широкое применение. Это объясняется тем, что при конденсации происходит уменьшение удельной поверхности и свободной энергии системы.

Обычно считается, что образование коллоидных систем в результате конденсации является процессом кристаллизации и образовавшиеся частицы – это мельчайшие кристаллики. Образование кристаллов проходит в две стадии:

1. Возникновение зародышей (центров кристаллизации) в пересыщенном растворе, причем пересыщение может быть вызвано химической реакцией с получением малорастворимых веществ, уменьшением растворимости соединения при замене лучшего растворителя худшим, охлаждением раствора и др.

2. Рост зародышей, что приводит к образованию довольно крупных кристаллов.

Долгое время считали, что образование зародышей происходит самопроизвольно (спонтанно). Однако экспериментально установлено, что зародыши кристаллизации образуются, как правило, не самопроизвольно путем удачного столкновения молекул или ионов в растворе вследствие флуктуаций концентрации, а в результате осаждения растворенного вещества на чужеродных мельчайших пылинках, случайно оказавшихся в системе. Так, если тщательно очистить раствор от посторонних взвешенных частиц, то в течение долгого времени даже при значительном пересыщении не образуется кристаллов. Если же в этот раствор ввести чужеродные зародыши или кристаллы растворенного вещества, то немедленно начнется кристаллизация. Итак, образование зародышей (кристаллизационных центров) происходит на уже готовых поверхностях раздела, на которых процесс конденсации протекает особенно легко.

Введение чужеродных зародышей лежит в основе получения зольей с заранее заданной дисперсностью, так как в пересыщенный раствор можно ввести любое число посторонних зародышей, между которыми и распределяется вещество, выделяющееся в виде кристаллической фазы.

При получении коллоидной системы скорость образования зародышей должна быть велика, а скорость кристаллизации – мала, так как лишь в этом случае образуется множество кристалликов, каждый из которых соответствует коллоидным размерам. Если же скорость образования зародышей – мала, а скорость роста кристаллов – велика, то все выделившееся вещество отложится на небольшом числе зародышей, и в результате образуется сравнительно небольшое количество крупных кристаллов. В первом случае образуются сравнительно монодисперсные золи, а во втором – полидисперсные.

Существенное значение при получении коллоидных систем имеет концентрация реагирующих веществ. При малых концентрациях получаются золи, при больших – осадки, а при очень больших концентрациях – гели. Все эти явления можно объяснить следующим образом. В сильно разбавленных растворах скорость кристаллизации невелика, так как для роста кристаллов к ним должно продиффундировать растворенное вещество, и за это время образуется достаточно большое число зародышей. В очень концентрированных растворах скорость образования зародышей велика потому, что кристаллизация не может привести к быстрому использованию большого количества вещества и прекращению образования новых зародышей. В растворах средней концентрации скорость возникновения зародышей и кристаллизация протекают одновременно, в результате чего и происходит образование относительно больших частиц.

Наряду с теорией, рассматривающей образование коллоидных систем как процесс кристаллизации, существует теория получения коллоидных систем с аморфными частицами, лишь впоследствии приобретающими кристаллическое строение. Характер новой фазы зависит от скорости двух процессов – скорости упорядочения и скорости агрегирования молекул. При конденсации слипание частиц или соединение молекул происходит случайным, неупорядоченным образом, вследствие чего частицы вначале получаются аморфными, но затем они переходят в кристаллическое состояние.

Если скорость упорядочения больше, то получаются кристаллические частицы, в противном случае возникает аморфная фаза, кото-

рая со временем подвергается упорядочению и кристаллизации. Так, например, золь золота, полученный восстановлением хлорного золота белым фосфором, оставался в аморфном состоянии лишь 5–10 минут, золь серебра – около 1 часа, золь TiO_2 – 15–20 минут, а золь $Fe(OH)_3$ начал кристаллизоваться лишь через сутки. Очень сильно процесс кристаллизации зависит от температуры. При повышенных температурах он протекает настолько быстро, что практически невозможно зафиксировать первоначально образующиеся аморфные частицы. Для получения длительно существующих систем необходим стабилизатор.

Поскольку в основе конденсационных методов получения коллоидных систем лежит процесс образования частиц из веществ, находящихся в молекулярном или ионном состоянии, необходимо создать пересыщенный раствор. Этого можно добиться при определенных физических и химических условиях.

Физическая конденсация: 1) прямая конденсация из паров путем их охлаждения; 2) замена растворителя.

Наиболее наглядный пример конденсации из паров – образование тумана (дыма). При изменении параметров системы в частности при понижении температуры, давление пара может стать выше его равновесного давления над жидкостью (или твердым телом) и в газовой фазе образуются крупные агрегаты молекул в виде капелек жидкости (туман) или твердых частиц (дым). Таким путем получают маскировочный дым при охлаждении паров P_2O_5 , ZnO .

В методе замены растворителя изменяют состав среды, при этом химический потенциал компонента в дисперсионной среде становится выше равновесного, что приводит к образованию новой фазы. Изменение состава среды достигается тем, что к истинному раствору какого-либо вещества добавляют в большом объеме другую жидкость, являющуюся для этого вещества плохим растворителем, но хорошо смешивающуюся с исходным растворителем. Например, если к исходному раствору серы в этиловом спирте добавить много воды, то молекулы серы будут соединяться в частицы дисперсной фазы золя серы, так как сера плохо растворяется в водно-спиртовой смеси. Образование золь объясняется помутнение одеколона и духов при попадании в них воды.

Химические методы конденсации. Коллоидные системы можно получить в результате реакций почти всех типов: окисления, восстановления, обмена, гидролиза, разложения и др. О процессе коллоидообразования можно судить по окраске, электропроводности и другим

физико-химическим свойствам растворов. Следует отметить, что коллоидные системы при проведении реакций образуются не всегда, а лишь при определенных концентрациях исходных веществ, порядке их смешения, температуре и соблюдении некоторых других условий.

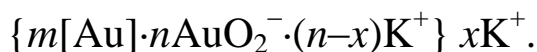
Разработанный Зигмонди синтез гидролиза золота путем восстановления аурата калия формальдегидом иллюстрирует пример получения коллоидной системы реакцией восстановления. Исходным веществом служит кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, из которой при взаимодействии с карбонатом калия в водном растворе образуется аурат калия:



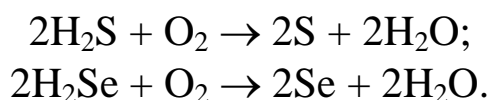
Полученный раствор нагревают и по каплям добавляют слабый раствор формальдегида. Протекает реакция восстановления:



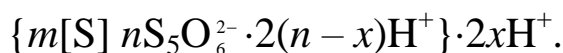
Получается красный золь золота. Стабилизатором золя служит аурат калия. Строение мицеллы:



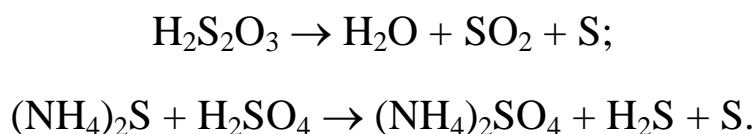
Примером получения золя путем окислительной реакции является окисление сероводорода и селеноводорода в водной среде:



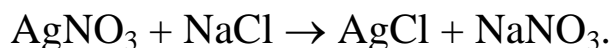
Параллельно протекают более сложные реакции окисления, приводящие к образованию полиотионовых кислот, являющихся стабилизаторами золя серы (например, пентатионовая кислота $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$). Строение мицеллы полученного золя серы можно представить следующей формулой



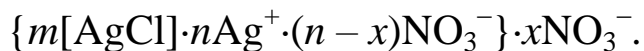
Примером применения реакций разложения может служить получение золя серы разложением тиосульфатов и полисульфидов:



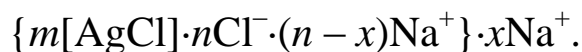
Золи можно получить и в результате химической реакции двойного обмена, например, получение золя хлорида серебра:



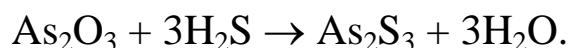
При избытке нитрата серебра мицелла имеет строение:



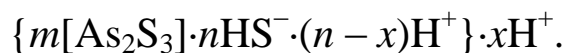
При избытке хлорида натрия мицелла имеет строение:



Еще одним примером получения золь реакции двойного обмена является получение золя сульфида мышьяка пропусканием через разбавленный водный раствор оксида мышьяка сероводорода:

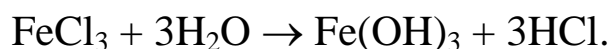


Мицелла имеет строение:

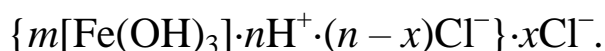
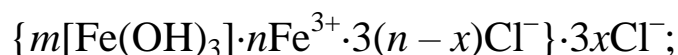


Гидрозоль As_2S_3 очень устойчив; А.В. Думанский, исследуя дисперсность коллоидных систем, имел возможность наблюдать за скоростью оседания частиц этого золя в течение 1534 дней (более четырех лет).

Наконец, примером получения коллоидной системы путем реакций гидролиза является синтез золь гидроксидов тяжелых металлов нагреванием или диализом растворов их соединений:



Стабилизатором может быть FeOCl – продукт неполного гидролиза хлорида железа, сам хлорид железа или FeCl_3 . Таким образом мицелла золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в соответствии с тем, что является стабилизатором, может быть выражена формулами



Все перечисленные случаи получения коллоидных систем методом конденсации можно объединить в три следующих способа:

1) конденсация молекул испаряющегося вещества в более крупные частицы;

2) изменение среды таким образом, чтобы вещество из растворимого стало нерастворимым или малорастворимым;

3) проведение в растворе химических реакций, сопровождающихся образованием труднорастворимых веществ.

Необходимые условия, которые всегда должны соблюдаться при конденсации:

1) очень малая растворимость вещества, образующего дисперсную фазу в дисперсионной среде;

2) получение такой степени дисперсности, которая бы обеспечила системе кинетическую устойчивость, т.е. чтобы конденсация остановилась на коллоидной степени дисперсности;

3) наличие между частицами и средой взаимодействия, препятствующего связыванию частиц друг с другом (стабилизация полученных частиц).

5.3. Метод пептизации

При методе *пептизации* измельченный материал (сажа, графит, глина) или осадок вещества промывают небольшим количеством раствора пептизатора, в результате образуется высокодисперсная система. В отличие от других методов получения золь при пептизации не происходит изменение степени дисперсности частиц, а наблюдается только их разрыхление.

При пептизации из осадка удаляются коагулирующие ионы или пептизатор адсорбируется коллоидными частицами осадка, что ведет к образованию двойных электрических слоев (ДЭС) или сольватных оболочек вокруг коллоидных частиц и преобладанию, благодаря им, сил сцепления между частицами. Затем частицы равномерно распределяются во всем объеме жидкости. *Таким образом, пептизация является процессом, обратным коагуляции.*

Различают следующие виды пептизации: пептизация промыванием осадка, пептизация осадка электролитом, пептизация поверхностно-активными веществами, химическая пептизация.

Пептизировать осадок можно далеко не всегда, этому препятствуют явления рекристаллизации и старения, приводящие к сращиванию частиц друг с другом. Трудно осуществить пептизацию осадка, полученного коагуляцией золь поливалентными ионами, очень прочно удерживающимися на поверхности адсорбированных их частиц.

Строение мицелл

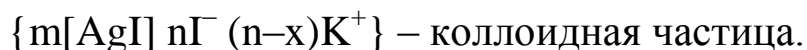
Строение мицелл в золях рассмотрим на примере строения мицеллы золь иодида серебра AgI в разбавленном растворе иодида калия KI . Внутри мицеллы находится кристалл из молекул AgI . Эту часть мицеллы согласно терминологии, предложенной Н.Р. Песковым, называют *агрегатом*. На поверхности кристалла находятся до-страивающие его ионы Γ , которые придают электрический заряд. Эти ионы являются *потенциалопределяющими*. *Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами называется ядром мицеллы*.

В непосредственной близости от ядра в адсорбционном слое находится часть противоионов K^+ , прочно связанных электростатическими и адсорбционными силами, и в электрическом поле они совместно с ядром движутся к аноду (+). Эти противоионы K^+ вместе с эквивалентным числом потенциалопределяющих ионов Γ формально можно рассматривать как недиссоциированные молекулы.

Ядро вместе с частью прочно связанных с ним противоионов называют коллоидной частицей, которая в отличие от электронейтральной мицеллы всегда имеет заряд (в данном случае – отрицательный).

Остальные противоионы, находящиеся ближе к периферической части мицеллы, образуют диффузный слой, они относительно свободны и в электрическом поле движутся к катоду (-). Граница между диффузным слоем и коллоидной частицей называется плоскостью или границей скольжения.

Строение мицеллы можно представить в виде формулы

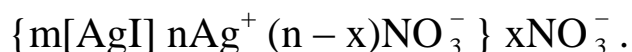


В этой формуле $m[\text{AgI}]$ соответствует числу молекул AgI , содержащихся в агрегате мицеллы;

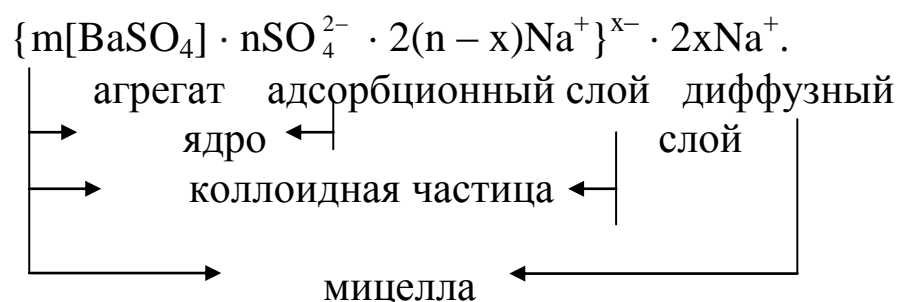
$n\Gamma$ – число потенциалопределяющих ионов; Как правило, $m \gg n$.

$(n-x)\text{K}^+$ – число противоионов, находящихся в диффузном слое, $x\text{K}^+$ – в адсорбционном слое, x – общее число противоионов.

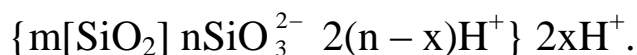
Таким же способом можно записать и мицеллу золь с положительно заряженной частицей, например, мицеллу золь AgI в слабом растворе AgNO_3 :



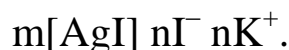
Строение мицеллы золя BaSO₄ можно представить следующей схемой:



Выше рассмотрена мицелла, у которой ионогенная часть образуется в результате адсорбции стабилизирующего электролита. Иногда ионогенная часть мицеллы образуется из самого агрегата мицеллы. Примером такой коллоидной системы служит постаревший гидрозоль диоксида кремния. Поверхность агрегата, взаимодействуя с окружающей его водой, образует метакремниевую кислоту H₂SiO₃, которая и является стабилизатором. Строение мицеллы:

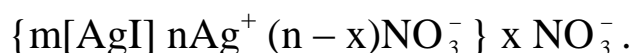


Пользуясь схемами и формулами строения мицелл, следует иметь в виду, что мицелла лиозоля не является раз и навсегда сформированной и может претерпевать различные изменения. Так, при введении в золь индифферентного электролита происходит сжатие диффузной части двойного электрического слоя, и радиус мицеллы уменьшается. Противоионы диффузного слоя проникают за плоскость скольжения и (n - x) возрастает, а x уменьшается, и, например, мицелла золя AgI, для которой стабилизатором является KI, будет в этом случае иметь вид:



Если вводимый электролит имеет противоионы, отличные от противоионов мицеллы, идет обмен противоионами.

При введении в золь электролита, один из ионов которого способен достраивать кристаллическую решетку, может измениться число потенциалопределяющих ионов и потенциалопределяющий электролит может измениться, что ведет к перезарядке коллоидной частицы, например, при введении избытка AgNO₃ к золю AgI, стабилизированному KI:



Очистка коллоидных систем

В золях, полученных тем или иным методом, помимо мицелл, электролита-стабилизатора и растворителя содержатся низкомолекулярные примеси. Например, золь AgNO_3 , полученный в результате взаимодействия AgNO_3 и KI , всегда содержит значительное количество индифферентного электролита KNO_3 . Примеси могут попадать в коллоидные системы вследствие загрязненности исходных веществ или по другим причинам.

Чужеродные электролиты понижают стабильность полученного золя, и их приходится очищать. Низкомолекулярные примеси можно удалить из лиозолей с помощью диализа, электродиализа и ультрафильтрации.

Диализ основан на способности молекул малых размеров или ионов проходить через полупроницаемые пленки (мембраны). Крупные частицы золя через мембраны пройти не могут. Простейший диализатор представляет собой мешочек из полупроницаемого материала, в который заливается очищаемый золь. Мешочек опускается в сосуд с водой.

В настоящее время существует много усовершенствованных конструкций диализаторов, обеспечивающих более быстрый процесс диализа. Интенсификация процесса достигается путем увеличения поверхности, через которую идет диализ, уменьшением слоя диализируемой жидкости, частой или непрерывной сменой внешней жидкости (например, воды) и нагреванием.

Природа мембраны в зависимости от системы, подвергаемой диализу, может быть различной. Ранее в качестве мембран использовали бычий пузырь или пергамент. В настоящее время часто используют мембраны, приготовленные из раствора нитрата целлюлозы. Они удобны, так как их можно изготовить с порами любого диаметра.

Длительный диализ обуславливает не только удаление из раствора примесей, но и вывод стабилизатора, что может привести к коагуляции.

Электродиализ. В тех случаях, когда примеси являются электролитами, диализ можно ускорить путем наложения электрического поля. Схема простого электродиализатора состоит из трех камер, отделенных друг от друга полупроницаемыми перегородками. В боковых камерах установлены электроды, и в них непрерывно подается и отводится дистиллированная вода, являющаяся внешней жидкостью средней камеры, в которую подается очищаемый золь. Электродиализ

особенно эффективен после предварительной очистки путем обычного диализа, когда скорость диффузии из-за падения градиента концентрации электролитов между золей и водой мала и можно применять электрическое поле большого напряжения, не боясь сильного нагревания золя.

Ультрафильтрация. Это диализ, проводимый под давлением. Ультрафильтрация по существу не метод очистки зольей, а метод их концентрирования, причем повышается концентрация только дисперсной фазы, состав же дисперсионной среды остается практически постоянным.

Если после частичной ультрафильтрации золь разбавить чистым растворителем до прежнего содержания дисперсионной среды, он будет содержать меньше низкомолекулярных веществ, но также меньше и стабилизирующих электролитов.

Применяя ультрафильтры различной пористости, можно разделить коллоидную систему на более монодисперсные фракции и определить дисперсность этих фракций.

Существует много устройств для ультрафильтрации. Так как ультрафильтрация проводится под давлением, то мембрана либо накладывается на пластинку с меньшими отверстиями, служащую для нее опорой, либо непосредственно получается на стенках неглазурованного сосуда.

Контрольные вопросы

1. Что такое дисперсная система? Дайте определения понятиям «дисперсная фаза», «дисперсионная среда», «степень дисперсности». Как классифицируют дисперсные системы? Приведите все способы.

2. Приведите классификацию дисперсных систем по степени дисперсности.

3. Приведите классификацию дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

4. Что такое удельная поверхность, как она меняется с увеличением дисперсности?

5. Чем объясняется термодинамическая неустойчивость дисперсных систем?

6. В чем сходство и различие растворов высокомолекулярных соединений и лиофобных коллоидов?

7. Дайте определение понятия «коллоидный раствор». Сравните свойства истинных и коллоидных растворов.
8. Кратко опишите основные методы получения коллоидных растворов.
9. Что такое химическая и физическая конденсация?
10. Какие условия должны соблюдаться при получении золя методом химической конденсации?
11. Может ли существовать золь этилового спирта в водной среде?

5.4. Электрические свойства коллоидных растворов

К электрокинетическим явлениям относятся электрофорез, электроосмос, потенциал седиментации и потенциал течения. Первые два явления открыты в 1808 году Ф.Ф. Рейссом, вторые – несколько позже: потенциал седиментации – Дорном в 1878 году (иногда его называют эффектом Дорна), потенциал протекания – Квинке в 1859 году.

Электрофорезом называется движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля. Электрофорез можно наблюдать в *U*-образной трубке, заполненной дисперсной системой с жидкой дисперсионной средой.

Если в *U*-образной трубке поставить кварцевую диафрагму, то при наличии внешнего электрического поля будет наблюдаться движение дисперсионной среды к отрицательному электроду. Это явление называется электроосмосом.

Оба явления обусловлены наличием заряда на поверхности раздела частица – жидкость или жидкость – мембрана.

Потенциал течения возникает при движении жидкости через пористую диафрагму под влиянием приложенной извне силы и распределяется по длине диафрагмы. Это явление по своей физической сути противоположно электроосмосу.

Потенциал седиментации возникает при осаждении частиц в гравитационном поле, распределяется по длине трубки и по своей сути противоположен электрофорезу.

По современным представлениям заряд коллоидных частиц лиозолей обусловлен существованием на их поверхности двойного электрического слоя, или сокращенно ДЭС, который возникает за счет избирательной адсорбции одного из ионов раствора или за счет ионизации поверхностных молекул вещества. Выглядит это следующим образом.

Пусть в растворе KI находятся кристаллы AgI. Иодид-ионы как потенциалопределяющие будут достраивать кристаллическую решетку частиц, заряжая их отрицательно. Противоионы калия находятся в растворе вблизи межфазной границы. Весь комплекс нейтрален, называется мицеллой и изображается в виде формулы $[nAgI \cdot mI^- \cdot (m-x)K^+]_xK^+$.

Возникновение ДЭС по второму механизму происходит на частицах водного золя диоксида кремния. В этом случае диоксид гидратируется с образованием кремниевой кислоты, которая диссоциирует по схеме $H_2SiO_3 = SiO_3^{2-} + 2H^+$.

Ионы водорода переходят в раствор, а поверхность заряжается отрицательно.

Строение ДЭС

ДЭС обычно рассматривают как конденсатор, состоящий из двух обкладок, одна из них связана с дисперсной фазой, другая – с дисперсионной средой.

По теории Гельмгольца ДЭС – плоский конденсатор, одна из обкладок которого находится на поверхности твердого тела, другая с противоположным зарядом – в жидкости. Падение потенциала в такой модели линейно. Схема такого слоя представлена на рисунке 5.1.

Поверхностный заряд определяется по формуле

$$\sigma = \frac{\varepsilon \varphi_0}{4\pi\delta},$$

где ε – абсолютная диэлектрическая проницаемость среды между обкладками; φ_0 – разность потенциалов между дисперсной фазой и раствором; δ – расстояние между обкладками.

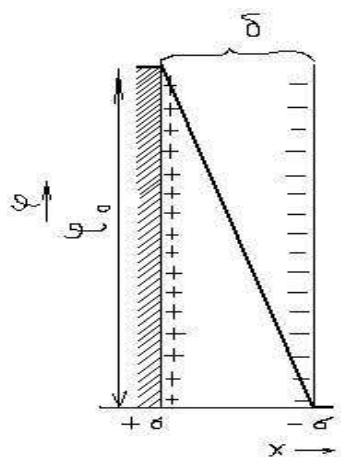


Рис. 5.1. Схема ДЭС по Гельмгольцу

Анализ этих представлений показал, что при таком строении ДЭС электрокинетические явления наблюдаться не будут.

Позже появилась теория Гуи-Чэпмена, причем каждый из ученых предложил ее независимо от другого. По представлениям этой теории ДЭС состоит из плотной и диффузной частей. Диффузная часть возникает из-за теплового движения ионов, благодаря ее наличию падение потенциала в ДЭС имеет криволинейный характер.

На рисунке 5.2 представлена схема строения ДЭС по Гуи-Чэпмену.

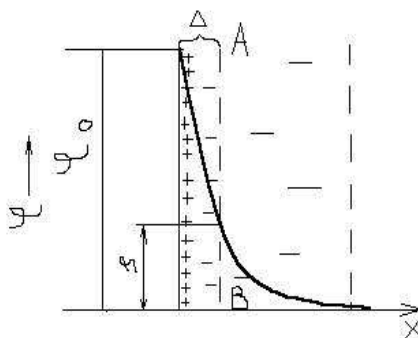


Рис. 5.2 Строение ДЭС по Гуи-Чэпмену

Число противоионов по мере удаления от границы раздела уменьшается в соответствии с законом распределения Больцмана и для точки с потенциалом φ_x определяется по формулам

$$C_+ = C_\infty \exp\left(\frac{-Fz\varphi_x}{RT}\right);$$

$$C_- = C_\infty \exp\left(\frac{Fz\varphi_x}{RT}\right),$$

где z – валентность иона; C_+ , C_- – концентрация катиона и аниона соответственно; C_∞ – концентрация для точки $\varphi_\infty = 0$.

По Больцману, $Fz\varphi_x$ – работа переноса 1 моля ионов из объема раствора ($\varphi = 0$) до точки φ_x .

При $x = \infty$, $\varphi_x = \varphi_\infty = 0$, а при $x = 0$, $\varphi_x = \varphi_0$.

Линия AB на рисунке 5.2 – это плоскость скольжения при перемещении жидкой и твердой фаз. В этой точке реализуется потенциал ζ (дзета-потенциал), или электрокинетический потенциал. Именно он определяет перемещение фаз при наложении электрического поля.

Если ввести в систему индифферентный электролит, то общий скачок потенциала не изменится. Однако при этом будет уменьшаться

ся толщина диффузного слоя, так как для компенсации заряда потенциалопределяющих ионов требуется одно и то же число противоионов. Происходит сжатие ДЭС и меняется распределение в нем потенциала. Изменяется и дзета-потенциал, как это наглядно представлено на рисунке 5.3.

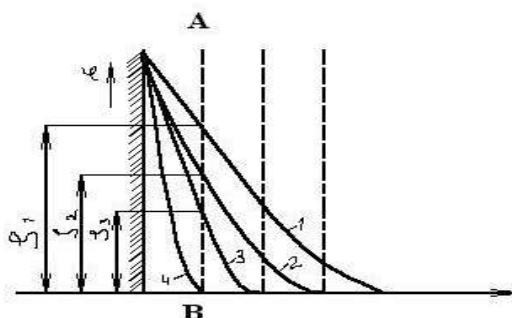


Рис. 5.3. Влияние индифферентного электролита на толщину ДЭС и дзета-потенциал (концентрация электролита растет от 1 к 4)

При некоторой концентрации дзета-потенциал исчезает (кривая 4). Для количественной характеристики ДЭС используются понятия дифференциальная и интегральная емкость: $\partial\sigma/\partial\varphi_0$ и σ/φ_0 соответственно.

Теория Гуи-Чэпмена не объясняет целый ряд фактов, таких как влияние многовалентных ионов, ионов разной природы на дзета-потенциал. Она неприемлема для концентрированных коллоидных растворов.

В 1924 году была предложена теория Штерна, которая объединила обе рассмотренные выше теории.

По Штерну, несколько первых слоев противоионов притягивается к стенке под влиянием электростатических и адсорбционных сил, так что часть противоионов находится близко у поверхности и образует плоский конденсатор толщиной δ . В этом слое, который часто называют слоем Гельмгольца, наблюдается резкое падение потенциала. Остальные противоионы образуют диффузную часть ДЭС, которую называют слоем Гуи. Теория Штерна позволяет убрать противоречия теории Гуи-Чэпмена.

Электрофорез и электроосмос

Существование рассмотренных выше явлений электрофореза и электроосмоса объясняется наличием ДЭС у межфазной границы. Эта идея была выдвинута Клинке и развита Гельмгольцем, который в своих представлениях исходил из следующих положений:

1. Заряды жидкости и твердой фазы на поверхности раздела параллельны друг другу, противоположны по знаку и образуют ДЭС.
2. Толщина ДЭС близка к молекулярным размерам.
3. При электрокинетических явлениях слой жидкости, прилегающий к поверхности твердой фазы, неподвижен, остальная жидкость у этой поверхности подвижна, и для нее справедлив закон трения для нормальных жидкостей.
4. Течение жидкости в ДЭС ламинарно и выражается обычными гидродинамическими уравнениями.
5. ДЭС подобен плоскопараллельному конденсатору.
6. Распределение зарядов ДЭС не зависит от напряженности прилагаемого электрического поля.
7. Твердая фаза – диэлектрик, жидкость проводит электрический ток.

На рисунке 5.4 приведена схема ДЭС по Гельмгольцу.

При наложении электрического поля противоионы жидкости стремятся сдвинуться к катоду. Вместе с ними стремится передвигаться вся жидкость, в то время как твердая поверхность должна двигаться в противоположном направлении. В зависимости от того, какая фаза неподвижна, наблюдается электрофорез или электроосмос.



Рис. 5.4. Поведение ДЭС при электрокинетических явлениях

Если смещать одну фазу относительно другой, то происходит перенос зарядов и возникают электрический ток и разность потенциалов. В зависимости от того, передвигается жидкость относительно неподвижной стенки или твердые частицы в жидкости, наблюдается потенциал течения или потенциал седиментации.

5.5. Методы определения электрокинетического потенциала

Обычно используются электрофоретические и электроосмотические методы, метод подвижной границы, а также микроскопический и ультрамикроскопический методы.

При использовании электрофореза электрокинетический потенциал можно найти по уравнению

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{(\varepsilon H)}. \quad (5.1)$$

По этой формуле расчет дзета-потенциала проводят при электрофорезе и электроосмосе, если известно значение u .

Если E измеряется в вольтах, L – в см, то $H = E/L = E/L \cdot 300$ (эл.-ст.ед./см), откуда потенциал в абсолютных электростатических единицах находится по уравнению

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{(\varepsilon H)} = \frac{4\pi\eta u L \cdot 300}{(\varepsilon E)}. \quad (5.2)$$

Обычно дзета-потенциал выражают в вольтах, в этом случае значение, найденное по (5.1), следует умножить на 300, т.е.

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u L \cdot 300^2}{(\varepsilon E)}, \quad (5.3)$$

измерив скорость электрофоретического передвижения частиц в системе при известных градиенте потенциала напряжения, вязкости и диэлектрической проницаемости. Однако уравнение имеет ряд ограничений. Оно выведено из представлений о силах, действующих на ДЭС. Но при этом толщина ДЭС ($1/\kappa$) должна быть много меньше размера частиц, а вещество частицы не должно проводить электричество, и поверхностная проводимость на межфазной границе должна быть настолько мала, чтобы не влиять на распределение внешнего электрического поля.

На основе теории сильных электролитов Гюккель в 1924 году вывел уравнение

$$u = \frac{\varepsilon\zeta H}{(6\pi\eta)}. \quad (5.4)$$

При выводе уравнения была введена поправка на электрофоретическое запаздывание (торможение), вызванное влиянием внешнего поля на ДЭС. Под его действием противоионы передвигаются в обратном направлении, увлекая за собою жидкость, так что частица перемещается в движущейся среде.

В 1931 году Генри показал, что с учетом деформации внешнего поля под действием частиц во всех случаях

$$u = \frac{f\varepsilon\zeta H}{(\pi\eta)}. \quad (5.5)$$

Кроме того, на частицу действует электрическая релаксация. Суть ее заключается в том, что электрические поля двойного слоя и внешнее не просто накладываются друг на друга, как предполагалось. Частица и внешняя часть ДЭС движутся в противоположных направлениях, что нарушает симметрию ДЭС. ДЭС стремится восстановить симметрию, но на это требуется время релаксации, поэтому внешняя часть двойного слоя остается позади частицы. За счет этого возникает добавочное электрическое поле, стремящееся сдвинуть частицу в обратном направлении.

Метод подвижной границы основан на наблюдении за скоростью передвижения под влиянием электрического поля границы между коллоидным раствором и так называемой боковой жидкостью. Эта жидкость должна быть бесцветной или прозрачной, не влиять на дзета-потенциал коллоидных частиц, переходящих в нее из золя, и иметь электропроводность, близкую к таковой для коллоидной системы. Обычно это ультрафильтрат золя или дисперсионная среда. При определении используется прибор Кене, представляющий собой U-образную трубку, снабженную кранами и специальной воронкой.

В микроскопических методах используется методика наблюдения за движением частицы под микроскопом

Практическое использование электрокинетических явлений

Электрофорез используется для нанесения покрытий на разные поверхности. Метод обеспечивает высокую кроющую способность и позволяет получать равномерные покрытия на деталях сложного профиля. Обычно один из электродов является покрываемой деталью, а вторым электродом служит емкость с суспензией, дисперсная фаза которой наносится на поверхность. Процесс электрофореза включает подвод частиц к электроду, коагуляцию их в приэлектродном пространстве, электродные реакции.

Электроосмос используют для удаления влаги при осушке плотин, для пропитки материалов разными веществами. Электроды представляют собой полые металлические трубы с отверстиями. Жидкость собирается в одном из электродов, откуда ее откачивают насосом. Используется также явление, которое называют электроосмотической фильтрацией, где сочетаются два процесса: фильтрация под действием приложенного давления и электроосмотический пере-

нос жидкости в электрическом поле. Применение электроосмоса ограничено большим потреблением электроэнергии.

Контрольные вопросы

1. Представьте строение мицеллы лиофобного золя. Каковы причины существования двойного электрического слоя мицеллы?
2. Какие скачки потенциалов выделяют в мицелле? В каком соотношении друг с другом они находятся?
3. Опишите строение мицеллы золя кремниевой кислоты. Какое значение имеет этот золь для образования минеральных почвенных коллоидов?
4. Причины появления электрокинетических явлений.
5. Какие электрокинетические явления существуют в природе?
6. Физический смысл электрокинетического ξ -потенциала.
7. Формула для расчета электрокинетического потенциала и обработка экспериментальных данных.
8. Что такое электрофорез? Как связана величина ξ -потенциала со скоростью электрофореза?
9. Что такое электроосмос? От каких факторов зависит величина электроосмоса?
10. Какие электрокинетические явления обратны электрофорезу и электроосмосу и почему?
11. Практическое применение электрофореза.

Решение типовых задач

1. Опишите порядок построения схемы мицеллы.

Решение. Знание строения мицеллы помогает найти знак заряда иона стабилизатора и всей коллоидной частицы. Зная знак заряда коллоидной частицы, можно предсказать влияние электролитов на коагуляцию (правило значности и валентности Шульце-Гарди), возможность взаимной коагуляции зольей, условия пептизации.

Удобно сначала усвоить написание схемы строения мицеллы для золя, полученного по реакции обмена. При этом необходимо:

1. Записать уравнение реакции, приводящее к получению золя, например: $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{KNO}_3$.

2. Установить состав агрегата коллоидной частицы. Это вещество, образующее осадок – AgCl ; хлористое серебро имеет ионную кристаллическую решетку, состоит из ионов Ag^+ и Cl^- . Состав агрегата – $m[\text{AgCl}]$ (m – некоторое число).

3. Установить, какое из веществ находится в избытке. Как правило, в условии получения золя указаны концентрации и количества сливаемых растворов. Например, 10 мл 0,01 н. раствора AgNO_3 и 5 мл 0,01 н. раствора KCl . В избытке – AgNO_3 .

4. Сравнить ионы вещества, находящиеся в растворе в избытке, с ионами, входящими в состав агрегата:

агрегат – Ag^+Cl^- , вещество в избытке – AgNO_3 .

Одноименные или близкие по химической природе ионы могут быть ионами-стабилизаторами (потенциалопределяющими ионами), ионы-стабилизаторы в данном случае – Ag^+ .

5. Записать выделенные две части мицеллы – агрегат и слой потенциалопределяющих ионов в ядро мицеллы. В нашем случае – это $m[\text{AgCl}] \cdot n\text{Ag}^+$.

6. Обратит внимание на заряд образующейся системы, в данном случае – положительный.

7. Выбрать противоионы. Это тоже ионы вещества, находящиеся в избытке. В данном случае AgNO_3 дает

Ag^+	NO_3^-
потенциалопределяющие ионы	противоионы

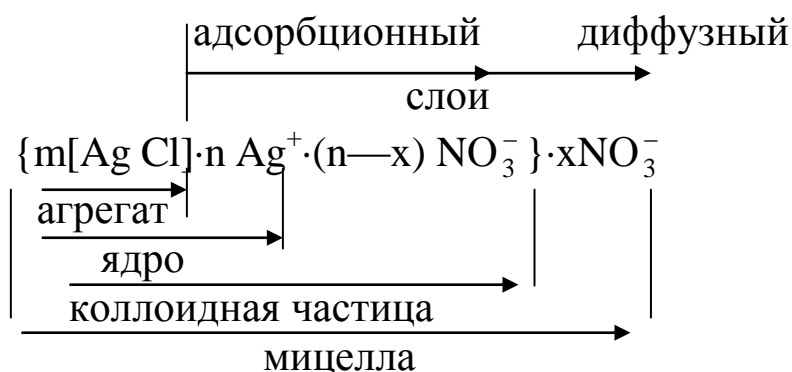
8. Продолжить схему строения мицеллы, записав слой противоионов. Противоионы взаимодействуют со слоем потенциалопределяющих ионов кулоновскими силами. Поэтому число этих ионов ($n - x$) несколько меньше количества потенциалопределяющих ионов (n).

9. Зафиксировать знак заряда записанной вами системы коллоидной частицы

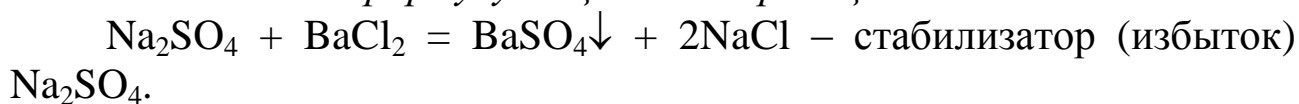
$m\text{AgCl}$	$n\text{Ag}^+$	$(n - x)\text{NO}_3^-$
агрегат не заряжен	положительно заряженный слой	отрицательно заряженный слой

Поскольку $n > (n - x)$, то вся система заряжена положительно.

10. Завершить запись мицеллы, указав диффузный слой, который состоит из остальных противоионов.



2. Напишите формулу мицеллы для реакции

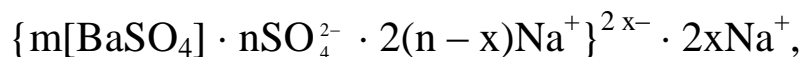


Решение. Сульфат бария выпадает в осадок, его молекулы объединяются и образуют *агрегат* коллоидной частицы $m[\text{BaSO}_4]$. На поверхности агрегата адсорбируются из раствора ионы стабилизатора SO_4^{2-} , близкие по природе к составу ядра и способные достраивать его кристаллическую решетку, создавая при этом электрический заряд, в данном случае – отрицательный. Эти адсорбированные ионы называются *потенциалопределяющими*.

Отрицательно заряженная частица притягивает из раствора ионы противоположного знака – *противоионы* Ba^{2+} . Противоионы находятся в движении, и часть их адсорбируется на частице. Адсорбированные потенциалопределяющие ионы и противоионы образуют двойной электрический слой, характеризующий скачок потенциала коллоидной частицы.

Другая часть противоионов находится в жидкой фазе и образует подвижный диффузионный слой. Ядро вместе с адсорбционным слоем называется коллоидной частицей и имеет заряд, одинаковый с зарядом потенциалопределяющего иона. Коллоидная частица и противоионы диффузного слоя образуют мицеллу. Заряд мицеллы равен нулю.

Строение мицеллы золя BaSO_4 можно представить следующей схемой:



где $m[\text{BaSO}_4]$ – агрегат;

$m[\text{BaSO}_4] \cdot n\text{SO}_4^{2-}$ – ядро;

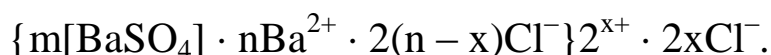
$\{m[\text{BaSO}_4] \cdot n\text{SO}_4^{2-} \cdot 2(n-x)\text{Na}^+\}^{2x-}$ – коллоидная частица;

$2(n-x)\text{Na}^+$ – адсорбционный слой противоионов;

$2x\text{Na}^+$ – диффузный слой противоионов.

3. В каком порядке следует сливать растворы Na_2SO_4 и BaCl_2 , чтобы получить коллоидную частицу, несущую положительный электрический заряд?

Решение. В примере 1 получена коллоидная частица с отрицательным зарядом. Чтобы перезарядить ее, необходимо взять в качестве стабилизатора (в избытке) раствор BaCl_2 и к нему приливать раствор Na_2SO_4 . В данном случае в качестве потенциалопределяющих ионов будут адсорбироваться ионы Ba^{2+} , и частица приобретет положительный заряд, противоионы – Cl^- . Формула образующейся мицеллы будет иметь вид:



4. Вычислите величину ξ -потенциала гидрозоля сульфида мышьяка (III), если градиент внешнего поля при электрофорезе составил 3,5 В/см, а скорость перемещения частиц золя равнялась 0,002 см/с.

Решение. ξ -потенциал, связанный с зарядом коллоидной частицы, – важнейшая характеристика устойчивости золя. Величину ξ -потенциала находят по данным электрофореза с использованием формулы

$$\xi_{\text{В}} = \frac{4\pi\eta u}{HD} \cdot 300^2,$$

где η – вязкость, пуазы;

u – скорость перемещения частиц, см/сек;

H – градиент внешнего поля, В/см;

D – диэлектрическая проницаемость среды.

Подставляя в формулу $\pi = 3,14$, η (для воды) = 0,01 пуаз, D (для воды) = 81 и учитывая множитель 300^2 , получим

$$\xi_{\text{В}} = 139,55 \cdot \frac{u}{H}.$$

Подставляя в формулы данные задачи, получим

$$\xi_{\text{В}} = 139,55 \cdot \frac{0,002}{3,5} = 0,0797 \cdot \text{В} = 79,7 \text{ мВ}.$$

5. Определите электрокинетический потенциал коллоидов 20%-го раствора сахарозы при градиенте внешнего электрического поля 400 В/м, относительной диэлектрической проницаемости

$\varepsilon = 69,1$, вязкости $\eta = 2,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с и скорости электрофореза $v = 13,5$ мкм/с.

Решение.

$$\zeta = \frac{\eta \cdot v \cdot \psi}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \dot{A}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 13,5 \cdot 10 \cdot 10^{-6} \cdot 0,66}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 69,4 \cdot 400} = 0,09 \text{ В} = 90 \text{ мВ}.$$

6. Найдите значения потенциала течения, если через мембрану продавливается 42,4%-й раствор спирта при следующих условиях: $\Delta P = 20 \cdot 10^{-3}$ Па, удельная электропроводность $\chi = 1,3 \cdot 10^{-3}$ См·м⁻¹, относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 41,3$. Вязкость $\eta = 0,9 \cdot 10^{-3}$ Па·с, электрокинетический потенциал $\zeta = 6 \cdot 10^{-3}$ В.

Решение. Согласно формуле

$$E_T = \frac{\Delta P \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \zeta}{\eta_k} = \frac{20 \cdot 10^{-3} \cdot 41,3 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-3}}{0,9 \cdot 10^{-3} \cdot 1,3 \cdot 10^{-2}} = 3,75 \text{ мВ}.$$

7. Чему равен электрокинетический потенциал при протекании 0,01 М раствора KCl через керамический фильтр под избыточным давлением (ΔP) $3,1 \cdot 10^{-4}$ Па и потенциале течения $E_T = 1,2 \cdot 10^{-2}$ В. При 298 К вязкость раствора $\eta = 8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с, удельная электропроводность $\chi = 0,141$ См·м⁻¹, относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 78,5$.

Решение. Из формулы получаем

$$\zeta = \frac{E_T \cdot \eta \cdot \chi}{\Delta P \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 8,94 \cdot 10^{-4} \cdot 0,141}{3,1 \cdot 10^{-4} \cdot 78,5 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} = 0,007 \text{ В} = 70 \text{ мВ}.$$

6. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Оптические свойства коллоидных систем определяются наличием межфазной поверхности, которая обуславливает их оптическую неоднородность. Прямому прохождению лучей через такие объекты препятствуют их многократное отражение и преломление при переходе от частицы к частице. Рост дисперсности системы влечет за собой дифракционное рассеяние лучей (опалесценцию).

Оптические методы позволяют изучать состав и структуру межфазных поверхностных слоев. С их помощью определяют дисперсность системы, строение отдельных частиц, пористость, изучают адсорбционные явления.

При пропускании луча света через дисперсную систему могут иметь место:

- 1) прохождение света;
- 2) преломление света частицами дисперсной фазы;
- 3) отражение света;
- 4) рассеяние (опалесценция);

5) абсорбция, или поглощение света дисперсной фазой. Для дисперсных систем характерны рассеяние и абсорбция.

6.1. Рассеяние света

Как было отмечено выше, явление также носит название «дифракция», или «опалесценция». Она вызывается светорассеянием и наблюдается в том случае, если длина световой волны больше размера частиц дисперсной фазы. Проявляется опалесценция в виде сияния голубоватых оттенков при боковом освещении коллоидной системы.

Рэлей вывел формулу для интенсивности рассеянного света системой из сферических не проводящих электрический ток частиц, малых по сравнению с длиной волны и находящихся в разбавленных растворах:

$$I_p = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{v \cdot v^2}{\lambda^4} I_0, \quad (6.1)$$

где I_0 и I_p – интенсивность падающего и рассеянного света единицей объема системы; n_1 и n_0 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды; v – численная концентрация (число частиц в 1 мл); v – объем частицы; λ – длина волны света.

Уравнение справедливо при величине частиц не более 40–60 нм. Анализ этого уравнения позволяет сделать следующие выводы:

1. Для частиц данного размера интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна концентрации золя.

2. Интенсивность рассеянного света пропорциональна квадрату объема частицы.

3. Поскольку I_p обратно пропорциональна четвертой степени длины волны, то рассеиваются преимущественно короткие волны. Поэтому при боковом освещении бесцветной коллоидной системы белым светом наблюдается опалесценция синеватых тонов.

4. Опалесценция зольей интенсивнее, чем у растворов ВМС из-за большей плотности дисперсной фазы (увеличение показателя преломления).

5. Из-за малой величины $\nu \cdot \nu^2$ опалесценция истинных растворов незначительна.

Уравнение Рэлея справедливо при условиях, оговоренных выше. Если они не соблюдаются, будут наблюдаться отклонения от зависимости преимущественно за счет изменения показателя степени у длины волны.

6.2. Абсорбция света

По закону Бугера-Ламберта-Бэра

$$I_{\Pi} = I_0 \cdot e^{-\varepsilon c l}, \quad (6.2)$$

где I_{Π} – интенсивность прошедшего света; I_0 – интенсивность падающего света; l – толщина поглощающего слоя; ε – молярный коэффициент поглощения; c – концентрация вещества. После логарифмирования получим

$$\ln \left(\frac{I_0}{I_{\Pi}} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot l. \quad (6.3)$$

Левую часть уравнения называют оптической плотностью раствора D , или экстинкцией, $\frac{I_0}{I_{\Pi}}$ – светопропусканием раствора, или относительной прозрачностью.

При $c = 1$ и $l = 1$, согласно (6.3)

$$\varepsilon = \ln \frac{I_0}{I_{\Pi}}.$$

Молярный коэффициент поглощения зависит от длины волны света, температуры, природы растворенного вещества и растворителя и, как правило, не зависит от концентрации.

Закон Бугера-Ламберта-Бэра применим для золь высокой дисперсности при небольшой толщине поглощающего слоя.

6.3. Оптические методы исследования

Выше было отмечено, что эти методы пригодны для определения размера, формы и структуры коллоидных частиц.

С помощью светового микроскопа можно исследовать грубодисперсные системы. Для высокодисперсных систем пригодны ультрамикроскопия, электронная микроскопия, нефелометрия, турбидиметрия.

Разрешающая способность микроскопа составляет примерно половину длины световой волны. Это означает, что для обычного света (400–700 нм) можно видеть частицы не более 0,2 мкм. В ультрафиолетовой области фотосъемкой можно получить изображение частиц не более 0,1 мкм, а это означает, что коллоидные частицы в обычный микроскоп невидимы. Поэтому для наблюдений используется ультрамикроскоп. Принцип его действия состоит в следующем: на коллоидную систему сбоку направляют сильный луч света и с помощью обычного микроскопа наблюдают свет, рассеянный отдельными частицами. При этом должны соблюдаться следующие условия:

1. Золь должен быть достаточно разбавлен, чтобы частицы не сливались друг с другом.

2. Размер частиц должен обеспечивать их видимость, но при этом не должны возникать дифракционные кольца (обычно 0,002–0,005 мкм).

3. Коэффициенты преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды должны достаточно отличаться друг от друга, чтобы светорассеяние было значительным.

Электронная микроскопия позволяет достигать разрешения 5,0–10,0 нм. В этом случае вместо световых лучей используется поток электронов, длина волны которого зависит от разности потенциалов ускоряющего поля и составляет 0,02–0,05 ангстрема. Обычно увеличение составляет 5 000–50 000, а последующее фотоувеличение – 5–10. Человеческий глаз может различить длину 0,2–0,5 мм, поэтому

детали размером порядка 5,0 нм можно рассмотреть на электронной микрофотографии с увеличением 200 тысяч.

Недостаток метода – сложность подготовки образцов и необходимость поддерживать высокий вакуум.

Нефелометрия основана на способности коллоидных систем рассеивать свет. Метод позволяет определить размер или концентрацию частиц, изучать явления коагуляции по интенсивности светорассеяния. В основе метода лежит уравнение Рэлея

$$I_p = kcvI_0, \quad (6.4)$$

где c – объемная концентрация дисперсной фазы в системе.

Для работы с этим уравнением нужны сложные приборы – тиндальметры. На практике используют относительные методы нефелометрии. В них сравнивают опалесценции стандартного с известным размером частиц и исследуемого растворов, которые помещают в две одинаковые кюветы и освещают пучками света одинаковой интенсивности.

Кроме перечисленных методов широко используются рентгенография и электронография. В первом случае применяют рентгеновские лучи, во втором – поток электронов. Метод рентгенографии дает информацию о внутренней структуре коллоидных частиц, он широко использовался при изучении ВМС.

Контрольные вопросы

1. Какие оптические явления наблюдаются при падении света:
 - а) на водный раствор хлорида натрия;
 - б) водный раствор сульфата меди;
 - в) коллоидный раствор хлорида серебра;
 - г) коллоидный раствор металлического золота (красного цвета);
 - д) взвесь глины в воде?
2. Перечислите факторы, от которых зависит интенсивность рассеянного света.
3. Какие оптические методы используются для определения размеров частиц дисперсной фазы?
4. От каких факторов зависит поглощение света окрашенными растворами? Что называется оптической плотностью?

7. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Обычные коллоидные растворы в отличие от молекулярных растворов обладают большим запасом свободной энергии вследствие наличия поверхности раздела частиц, а поэтому термодинамически неравновесны и агрегативно неустойчивы. Огромная удельная поверхность дисперсной фазы создает избыток поверхностной энергии, которая согласно второму закону термодинамики стремится к наименьшему значению, что связано с уменьшением поверхности раздела между частицами и средой. Это вызывает переход системы в такое состояние, когда частицы начинают объединяться в агрегаты – коагулировать. Проблема устойчивости коллоидных систем – одна из самых важных и сложных в коллоидной химии; имеет практическое значение в биологии, геологии, земледелии, технике.

Коллоидные системы обладают весьма различной устойчивостью, некоторые существуют секунды после их образования, другие – длительное время. В истории науки известен случай особо высокой устойчивости коллоидных растворов золота, приготовленных Фарадеем 100 лет назад. Объяснить длительное существование принципиально неустойчивых коллоидных систем только малой концентрацией золя и, следовательно, редким столкновением частиц нельзя, так как концентрация дисперсной фазы может быть доведена до 10%. Для выяснения причин относительной устойчивости подобных систем следует определить прежде всего, о каком виде устойчивости идет речь. Песков еще в 1922 году ввел понятие о различных видах устойчивости – седиментационной (кинетической) и агрегативной.

Седиментационной называется устойчивость дисперсной фазы по отношению к силе тяжести, она связана с диффузией и броуновским движением. Нарушение ее и как следствие разрушение системы (разделение фаз) может быть вызвано:

а) седиментацией частиц, характерной для грубодисперсных систем, приводящей к оседанию (или всплыванию) дисперсной фазы. Высокодисперсные системы кинетически устойчивы, для них характерно установление диффузионно-седиментационного равновесия;

б) изотермической перегонкой частиц вещества дисперсной фазы в более крупные с последующей седиментацией. В замкнутом пространстве крупные капли или кристаллы растут за счет мелких вследствие большего давления насыщенного пара малых капель или

кристалликов. Такая неустойчивость зелей, выражающаяся в появлении более крупных частиц, проявляется тем быстрее, чем больше нерастворимость дисперсной фазы. Регулируя растворимость дисперсной фазы путем изменения состава дисперсионной среды или температуры, можно влиять на скорость процесса в жидкой среде;

в) потерей агрегативной устойчивости в результате объединения частиц, приводящего к коагуляции дисперсной фазы. Такое объединение частиц силами молекулярного притяжения может привести к образованию сплошной структурированной системы, обладающей фазовой устойчивостью.

Коагуляция – процесс слипания частиц под действием сил молекулярного притяжения, образование более крупных агрегатов с потерей седиментационной и фазовой устойчивости и последующим разделением фаз – разрушением дисперсной системы.

Агрегативная устойчивость может быть определена как способность системы к сохранению дисперсности и индивидуальности частиц дисперсной фазы. Возникающие в результате агрегативной устойчивости коагуляты представляют собой осадки (или всплывающие образования) различной структуры – плотные, творожистые, хлопьевидные, волокнистые, кристаллоподобные.

Агрегативная устойчивость дисперсных систем в очень сильной степени зависит от состава дисперсионной среды и может быть резко изменена введением в нее даже очень малых количеств чужеродных электролитов. По влиянию добавок электролитов на устойчивость коллоидные системы можно разделить на два класса: лиофобные и лиофильные системы.

В лиофобных системах при добавлении электролитов резко увеличивается скорость коагуляции. После перехода через некоторый предел – критическую концентрацию – скорость коагуляции достигает максимального значения, характеризующего быструю коагуляцию.

Леофильные коллоидные системы коагулируют, если концентрация прибавляемого электролита велика (порядка молей на литр). Критические концентрации электролитов для лиофобных систем (в отличие от лиофильных) резко уменьшаются с ростом заряда противоионов, эта особенность говорит о том, что устойчивость лиофобных зелей обусловлена электрическим зарядом их частиц. В лиофильных системах коагуляция вызывается десольватирующими агентами, и дисперсные системы оказываются тем более устойчивыми, чем сильнее развиты сольватные оболочки. Ясно, что механизм ус-

тойчивости и природа лиофобных дисперсных систем иная, чем у лиофильных. Наиболее полно изучены лиофобные системы, на устойчивости и коагуляции которых мы и остановимся.

7.1. Кинетика коагуляции

Различают быструю коагуляцию, при которой все сближения частиц, находящихся в броуновском движении, кончаются их слипанием, и скорость не зависит от концентрации электролита. При медленной коагуляции вследствие того, что на поверхности коллоидных частиц частично сохраняются двойной электрический слой, сольватная оболочка и т.д., слипание частиц происходит лишь в результате особо удачных сближений и скорость зависит от концентрации коагулирующего электролита. Эта зависимость показана на рисунке 7.1.

Область АО отвечает устойчивости коллоидной системы, здесь скорость коагуляции практически равна нулю. АВ – область медленной коагуляции, скорость растет с увеличением концентрации до некоторого предельного значения. Точка А соответствует порогу коагуляции, т.е. наименьшей концентрации, при которой начинается коагуляция. Дзета-потенциал в этой точке имеет критическое значение. Точка Б характеризует собой ту концентрацию, после которой дальнейшее повышение концентрации электролита уже не оказывает влияние на скорость коагуляции, так как ζ -потенциал частиц становится равным нулю. Вправо от точки Б находится область быстрой коагуляции, где скорость коагуляции не зависит от концентрации электролита.



Рис. 7.1. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита

Теорию быстрой коагуляции разработал польский ученый Смолуховский. Скорость коагуляции является функцией счетной концентрации золь ν от интенсивности броуновского движения, характеризуемой коэффициентом диффузии D , и от критического расстояния ρ , на которое должны приблизиться друг к другу центры двух частиц, чтобы произошло их слипание. Расстояние ρ может превышать диаметр коллоидных частиц. При расстояниях, больших ρ , Смолуховский полностью пренебрегал действием молекулярных сил притяжения на броуновское движение частиц и на процесс их сближения.

При быстрой коагуляции агрегация идет таким образом, что первоначальные одинарные частицы при столкновении образуют двойные, затем тройные и т.д. Обозначая ν_1, ν_2, ν_3 как численные концентрации частиц, состоящих из одной, двух, трех и т.д. первоначальных частиц, можно написать, что, когда время $\tau = 0$, $\nu_1 = \nu_0$ и $\nu_2 = \nu_3 = \dots = \nu_n = 0$. По истечении времени τ $\nu = \nu_\tau = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots$ (ν – конечная численная концентрация). При этом будет соблюдаться неравенство $\nu < \nu_0$. Поскольку при быстрой коагуляции каждое столкновение двух частиц приводит к их слиянию, механизм коагуляции можно уподобить механизму химической реакции второго порядка:

$$\frac{-d_i}{d_\tau} = K\nu^2, \quad (7.1)$$

где K – константа, характеризующая вероятность сближения.

Константа K зависит от интенсивности броуновского движения, т.е. от константы диффузии D и расстояния ρ , на котором действуют силы притяжения. Ее можно выразить следующим образом:

$$K = 4\pi D\rho. \quad (7.2)$$

Перепишем уравнение (7.1) в виде $-d\nu/\nu^2 = Kd\tau$ и проинтегрируем его в пределах от ν_0 до ν и от 0 до τ , получим: $1/\nu - 1/\nu_0 = K\tau$, откуда численная концентрация золь в момент τ будет равна

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 + K\nu_0\tau}. \quad (7.3)$$

Вводя время половинной коагуляции θ , получаем

$$K\nu_0 = \frac{1}{\theta}. \quad (7.4)$$

Тогда основное уравнение (7.3) можно представить следующим образом:

$$v = \frac{v_0}{1 + \frac{\tau}{\theta}}. \quad (7.5)$$

Зная v_0 и v для различных значений τ , можно вычислить K и θ .

Графическая зависимость относительных изменений общего числа частиц Σv и числа частиц $v_1, v_2, v_3 \dots$ в единице объема золя от τ/θ показана на рисунке 7.2. Число одинаковых частиц, оставшихся ко времени τ , будет составлять

$$v_1 = v_0 \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau}{\theta}\right)^2}. \quad (7.6)$$

Число двойных частиц, образовавшихся ко времени τ ,

$$v_2 = v_0 \frac{\tau/\theta}{\left(1 + \frac{\tau}{\theta}\right)^3}. \quad (7.7)$$

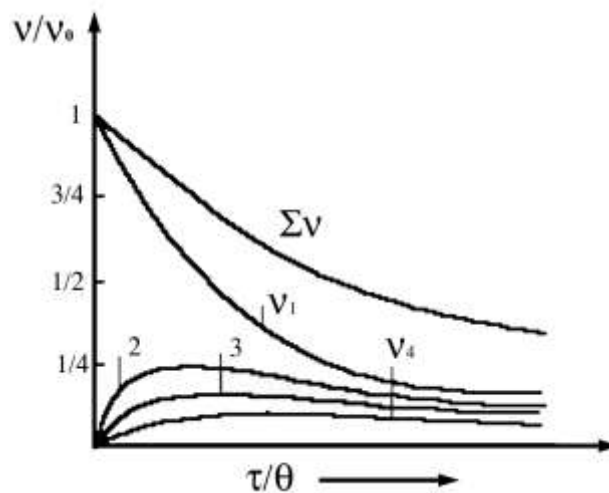


Рис. 7.2. Кривые распределения числа частиц

В начальный момент, когда $\tau = 0$, все частицы одиночные: $\Sigma v = v_1 = v_0$, а $v_2 = v_3 = \dots = 0$. Через некоторое время τ число одиночных частиц v_1 уменьшилось, но появились двойные, тройные и т.д. С течением времени и они исчезают, а появляются частицы более высокого порядка – более крупные агрегаты. Кривые, представленные на рисунке 7.2, показывают, что число первичных частиц уменьшается быстрее, чем общее число частиц. Для всех укрупненных частиц кривые проходят через максимумы, высота которых уменьшается по мере укрупнения.

Теория Смолуховского получила экспериментальное подтверждение в многочисленных исследованиях, что является прекрасным доказательством правильности основных представлений теории диффузии и броуновского движения. Теория Смолуховского позволяет также вычислить расстояние ρ , на которое должны приблизиться центры двух частиц для того чтобы произошло их слипание:

$$\theta = \frac{1}{K v_0} = \frac{1}{4\pi\rho v_0 D} \quad (7.8)$$

и согласно Эйнштейну

$$D = kT \frac{1}{6\pi\eta r},$$

где k – константа Больцмана; η – динамическая вязкость дисперсионной среды; r – радиус частицы. Комбинируя два последних уравнения, получаем:

$$\theta = \frac{6\eta r}{4\rho v_0 kT} \quad \text{или} \quad \frac{\rho}{r} = \frac{3\eta}{2v_0 kT\theta}. \quad (7.9)$$

Согласно эксперименту $\rho/r = 2,3$, следовательно, расстояние ρ довольно близко к $2r$, т.е. силы аттракции начинают действовать лишь тогда, когда частицы приблизятся на весьма малые расстояния, на которых энергия молекулярного притяжения становится намного больше энергии теплового, а следовательно, и броуновского движения $3/2 kT$.

Теория Смолуховского разработана для быстрой коагуляции, им было сделано предположение, что она пригодна и к медленной коагуляции, когда частицы не полностью астабилизированы. Для этого в уравнение (7.3) следует ввести эффективность сближения ε :

$$v_\tau = \frac{v_0}{1 + \varepsilon K v_0 \tau}. \quad (7.10)$$

Однако как следует из теории медленной коагуляции Фукса, параметру ε надо придать другой смысл, так как понятие эффективности сближения неприменимо к процессу сближения частиц, совершающих броуновское движение. Теория Смолуховского предполагает, что до сближения частиц на расстояние ρ между ними нет никаких сил взаимодействия.

Фукс для учета сил дальнего действия частиц как функции от расстояния их центров R дополнил формулу членом, выражающим дрейф частицы по направлению к центральной частице под влиянием сил притяжения F :

$$Q = 4\pi R^2(D' dv/dr + 2\beta F v), \quad (7.11)$$

где Q – число частиц, проходящих за единицу времени через поверхность сферы S радиуса R по направлению к центральной частице;

D – удвоенный коэффициент диффузии;

β – подвижность частицы в вязкой среде, равная отношению ее скорости к действующей силе, цифра 2 перед β введена потому, что обе частицы движутся навстречу друг другу.

Согласно Эйнштейну $\beta = D/kT$, следовательно, $2\beta = D'/kT$. Заменяем силу F на dU/dR (где U – потенциальная энергия молекулярного взаимодействия двух частиц) и, интегрируя уравнение (7.11) и преобразуя его согласно уравнению, выведенному Фуксом первоначально для аэрозолей с целью учета ускорения коагуляции под влиянием притяжения разноименно заряженных частиц. В этом случае потенциальная энергия взаимодействия отрицательна, и скорость коагуляции возрастает. В общем случае можно получить уравнение

$$\frac{-dv}{d\tau} = \frac{4\pi D \rho v^2}{\int_{\rho}^{\infty} e^{U(R)/kT} dR / R^2}. \quad (7.12)$$

Вместо константы Смолуховского K введем величину, меньшую в W раз, где

$$W = \int_{\rho}^{\infty} e^{U(R)/kT} dR / R^2. \quad (7.13)$$

Величину W называют коэффициентом замедления коагуляция или фактором устойчивости, показывающим, во сколько раз уменьшается скорость процесса по сравнению с быстрой коагуляцией. Легко видеть, что уравнение медленной коагуляции получается путем замены ε на $1/W$. Таким образом, теория Фукса дает теоретическое истолкование коэффициента Смолуховского ε .

Для коллоидной химии особый интерес представляет случай, когда между частицами преобладают силы отталкивания. При этом $U(R) > 0$, и если для каких-то значений R величина $U(R)$ много больше

kT , то значение Q становится крайне малым. Это значит, что скорость коагуляции настолько снизится, что можно говорить об агрегативной устойчивости системы.

Таким образом, теория медленной коагуляции Фукса описывает влияние энергетических параметров (U) на кинетику процесса.

Интересно сопоставить время быстрой и медленной коагуляции. Для концентрированного золя AgI (1 моль/л), содержащего в 1 мл $4 \cdot 10^{14}$ частиц ($r = 30$ мкм), получим $\theta = 5 \cdot 10^{-4}$ с. При меньшей концентрации золя время быстрой коагуляции изменяется от 1 с до 1 мин.

Медленная коагуляция идет часами и сутками. В золе металлического селена с добавлением 50 ммоль/л KCl быстрая коагуляция заканчивается за 20 с, а медленная – за 55 ч.

7.2. Коагуляция электролитами

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

Коагуляцию способны вызывать все электролиты, существенно лишь, чтобы концентрация этих электролитов в системе была достаточно велика для того чтобы сжать двойной электрический слой и этим понизить энергетический барьер, препятствующий слипанию частиц при их столкновении. Коагулирующим действием в электролите обладают не все ионы, а только те, которые имеют заряд, одинаковый с зарядом противоиона мицеллы (или, что то же, заряд, противоположный по знаку заряду коллоидной частицы). Таким образом, для золь с отрицательно заряженными частицами коагулирующими ионами являются катионы, а для золь с положительными частицами – анионы.

Для начала коагуляции необходимо превысить некоторую минимальную концентрацию электролита в золе. Эта величина (γ), получившая название порога коагуляции и обычно выражаемая в моль/л или мг-экв/л, очевидно, отвечает сжатию двойного электрического слоя до той степени, когда он перестает служить энергетическим барьером, предохраняющим частицы от слипания. Ниже в качестве примера приведены пороги коагуляции электролитами золя сульфида мышьяка с отрицательно заряженными частицами (табл. 7.1).

Таблица 7.1 – Зависимость коагуляции от вида электролита

Электролит	γ , ммоль/л	Электролит	γ , ммоль/л
CH ₃ COOK	110,0	BaCl ₂	0,69
LiCl	58,8	ZnCl ₂	0,68
NaCl	51,0	CaCl ₂	0,65
KNO ₃	50,0	UO ₂ (NO ₃) ₂	0,64
KCl	49,5	SrCl ₃	0,63
HCl	31,0	Al(NO ₃) ₃	0,095
MgSO ₄	0,81	AlCl ₃	0,093
MgCl ₂	0,74	Ce(NO ₃) ₃	0,080

Начало коагуляции может быть определено по разным признакам: изменению окраски золя, появлению мути, началу выделения дисперсной фазы в осадок и т.п. Порог коагуляции зависит от концентрации золя. Величина эта является относительной характеристикой и всегда необходимо точно указывать условия, в которых проводилось определение порога коагуляции.

В 1882 году Шульце установил, что коагулирующая сила иона тем больше, чем выше его валентность. Эта зависимость была подтверждена Гарди и получила название правила Шульце-Гарди, или правила значимости. Это правило не дает прямой пропорциональности между валентностью иона и его коагулирующим действием, коагулирующая сила возрастает гораздо быстрее валентности. Так, для золя As₂S₃ Шульце нашел следующие соотношения коагулирующей силы одно-, двух- и трехвалентных катионов: 1 : 20 : 350; Фрейндлих для того же золя и тех же катионов вывел ряд: 1 : 7 : 531; Пиктон и Линдер – ряд: 1 : 20 : 1500. Эти несовпадения связаны с трудностью получения одинаковых по характеристикам золь и соблюдением полностью одинаковых условий определения порогов коагуляции.

Далее было установлено, что коагулирующая сила ионов одной и той же валентности возрастает с увеличением радиуса иона. Так, для одновалентных катионов и отрицательно заряженных частиц золя AgI такая зависимость видна из следующих данных (табл. 7.2).

Своеобразно коагулирующее действие проявляется у органических ионов. Положительно заряженные органические ионы у алкалоидов и красителей действуют гораздо сильнее, чем ионы неорганических электролитов. Это объясняется высокой адсорбционной способностью больших органических ионов, обладающих хорошей поляризуемостью.

Таблица 7.2 – Зависимость коагулирующей силы от радиуса иона

Электролит	γ , мг-экв/л	Электролит	γ , мг-экв/л
LiCl	582	KNO ₃	260
NaCl	300	Li ₂ SO ₄	640
KCl	255	K ₂ SO ₄	420
LiNO ₃	600	Na ₂ SO ₄	272
NaNO ₃	360		

В своих исследованиях Гарди показал, что коагуляция должна наступать в изоэлектрической точке, когда ξ -потенциал частиц равен нулю. Однако позднее было установлено, что коагуляция наступает при достижении некоторого критического значения ξ -потенциала, для многих систем это значение близко к 30 мВ и мало зависит от вида электролита (табл. 7.3).

Наконец, было установлено, что осадок, состоящий из скоагулировавшей дисперсной фазы коллоидной системы, всегда уносит с собой часть коагулирующего иона, так как при коагуляции всегда происходит частичный обмен противоионов мицелл золя на коагулирующие ионы электролита, которыми ведется коагуляция.

Таблица 7.3 – Зависимость коагулирующей способности от ξ -потенциала

Золь	Коагулирующий электролит	Концентрация электролита, мг-экв/л	$\xi_{\text{критич.}}$, мВ
As ₂ S ₃ – отрицательно заряженные частицы	KCl	40,0	44
	BaCl ₂	1,0	26
	AlCl ₃	0,15	25
	Th(NO ₃) ₄	0,20	27
Fe ₂ O ₃ – положительно заряженные частицы	KCl	100	34
	NaOH	7,5	31
	K ₂ SO ₄	6,6	32
	K ₂ CrO ₄	6,5	32
	K ₃ [Fe(CN) ₆]	0,65	30

Разрабатывались различные теории коагуляции электролитами, в настоящее время общепризнанной является физическая теория коагуля-

ции, базирующаяся на общих принципах статистической физики, теории растворов и теории действия молекулярных сил. Первые количественные расчеты были произведены Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау в конце 1930-х – начале 1940-х годов. Аналогичный подход к изучению устойчивости коллоидных систем был развит в работах голландских исследователей Фервея и Овербека. По начальным буквам основных авторов физической теории коагуляции ее часто называют теорией ДЛФО.

При рассмотрении коагуляции коллоидных систем различают два предельных случая:

1) нейтрализационная коагуляция, когда потеря устойчивости происходит в результате разрядки коллоидных частиц и уменьшения их φ_0 -потенциала;

2) концентрационная коагуляция, при которой потеря устойчивости связана не с падением φ_0 -потенциала, а вызвана сжатием диффузного двойного электрического слоя.

Нейтрализационная коагуляция наблюдается у зольей со слабо заряженными частицами, обладающими низкими значениями φ_0 -потенциала. Коагуляция происходит при снижении электрического заряда частиц из-за уменьшения адсорбции потенциалопределяющих ионов. В результате уменьшения заряда электрические силы отталкивания между частицами ослабевают, частицы при сближении слипаются и выпадают в осадок.

По теории Б.В. Дерягина можно вычислить, при каком значении φ_0 -потенциала должен исчезнуть электрический барьер, т.е. когда результирующая потенциальная кривая должна только в одной точке коснуться оси абсцисс (пунктирная кривая на рис. 7.3).

При малом φ_0 -потенциале связь между критическим потенциалом $\varphi_{0 \text{ крит.}}$, при котором энергетический барьер исчезает, и толщиной $1/\chi$ (или h) диффузных слоев двух коллоидных частиц выражается формулой

$$\varphi_{0 \text{ крит.}} = \sqrt{C \frac{A}{\varepsilon l / \chi}} = \sqrt{C \frac{A \chi}{\varepsilon}}, \quad (7.14)$$

где C – константа; A – постоянная притяжения; ε – диэлектрическая проницаемость раствора.

Связь между $\varphi_{0 \text{ крит.}}$ и χ была эмпирически установлена Эйлером и Корфом еще в 1940 году:

$$\varphi_0^2 h = \varphi_0^2 \frac{1}{\chi} = C \frac{A}{\varepsilon} > < B, \quad (7.15)$$

где B – некоторая критическая величина, определяемая из опыта.

Соотношение $\varphi_0^2 h < B$ – условие коагуляции, а $\varphi_0^2 h > B$ – условие устойчивости системы.

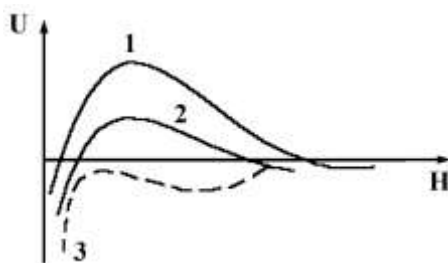


Рис. 7.3. Потенциальные кривые, характеризующие изменение энергии взаимодействия двух коллоидных частиц от расстояния H между их поверхностями. Нумерация кривых возрастает с уменьшением φ_0 -потенциала

Для достаточно разбавленных растворов электролитов, когда толщина диффузного слоя велика, и для малых значений φ_0 -потенциала можно принять, что он довольно близок к ξ -потенциалу. Однако использование ξ -потенциала как критерия устойчивости коллоидных систем связано в основном с тем, что ξ -потенциал сравнительно легко экспериментально измерять и в определенных условиях его изменение сходно с изменением φ_0 -потенциала, но отождествлять их не следует и в ряде случаев это может привести к неправильным результатам.

Концентрационная коагуляция наблюдается обычно у золь с сильно заряженными частицами при увеличении концентрации индифферентного электролита в системе. Это позволяет не учитывать изменение φ_0 -потенциала. Единственной причиной коагуляции является чисто электростатический эффект сжатия двойного электрического слоя.

В предельном случае потенциал поверхности – φ_0 -потенциал – при коагуляции может сохранять достаточно высокие значения (более 100 мВ). ξ -потенциал при увеличении концентрации раствора

электролита может значительно падать и теряется соответствие его с φ_0 -потенциалом.

Чтобы понять механизм концентрационной коагуляции, необходимо помнить о зависимости сил электростатического взаимодействия от φ_0 -потенциала. По мере возрастания φ_0 -потенциала сила электростатического отталкивания между коллоидными частицами стремится к конечному пределу уже при значениях потенциала поверхности, превышающих 100 мВ, и не зависит от значений φ_0 -потенциала.

Если коллоидные частицы заряжены достаточно сильно, то их взаимодействие зависит только от заряда противоионов, экранирующих действие внутренней обкладки двойного слоя и обуславливающих его величину. При добавлении к системе индифферентного электролита происходит сжатие диффузной части двойного электрического слоя, и толщина ионных атмосфер уменьшается. Одновременно увеличивается глубина вторичного потенциального минимума, что приводит к увеличению вероятности дальнейшей агрегации (рис. 7.4).

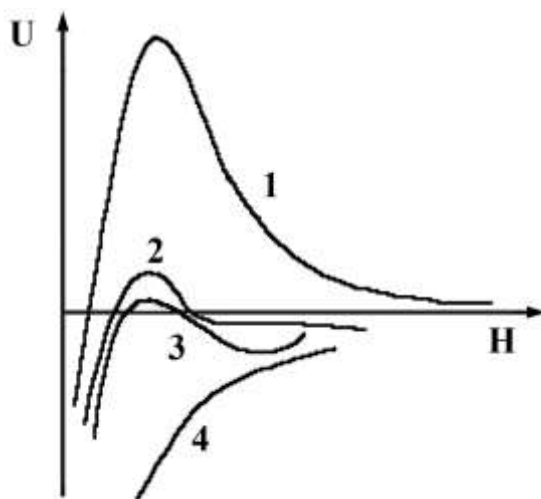


Рис. 7.4. Изменение вида результирующих кривых, характеризующих парное взаимодействие частиц, при увеличении содержания электролита. Нумерация кривых растет с уменьшением φ_0 -потенциала

Энергетический барьер на диаграмме энергии взаимодействия – расстояние между коллоидными частицами исчезает, когда достигнут порог коагуляции γ :

$$\gamma = C \frac{\varepsilon(kT)^5}{A^2 e^6 z^6}, \quad (7.16)$$

где C – константа, слабо зависящая от асимметрии электролита, т.е. отношения числа зарядов катиона и аниона; e – заряд электрона; z – валентность противоиона.

Порог концентрационной коагуляции зависит не от φ_0 -потенциала, а от значения постоянной A , диэлектрической проницаемости ε раствора, температуры T и валентности z противоиона. Из уравнения 7.16 следует, что значение порога коагуляции для одно-, двух-, трех- и четырехвалентных ионов должно относиться как $1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 : (1/4)^6$ или как $1 : 0,016 : 0,0013 : 0,00024$. В некоторых случаях этот ряд согласуется с опытными данными, выраженными в правиле Шульце-Гарди.

Обобщая все сказанное выше о нейтрализационной и концентрационной коагуляции, можно сделать следующие выводы:

Когда потенциал φ_0 частиц невысок, устойчивость золя зависит от значения потенциала поверхности, а адсорбционные явления определяют коагуляционный процесс (правило Эйлера-Корфа). Для объяснения коагуляции золя с сильно заряженными частицами теория ДЛФО исходит из представлений о сжатии двойного электрического слоя, согласно которым объясняется правило Шульце-Гарди. Оба правила приложимы к зольям одной и той же природы, а иногда при одинаковом составе электролита.

7.3. Особые явления, наблюдающиеся при коагуляции электролитами

Явление неправильных рядов. Это явление наблюдается при введении в коллоидные системы электролитов, содержащих многовалентные ионы с зарядом, противоположным заряду коллоидной частицы. При добавлении к отдельным порциям золя различных все возрастающих количеств электролитов золь сначала остается устойчивым, затем в определенном интервале концентраций происходит коагуляция, далее золь снова становится устойчивым и, наконец, при высоком содержании электролита опять наступает коагуляция, уже окончательная.

Явление неправильных рядов объясняется тем, что при малых количествах введенного электролита многовалентных ионов недостаточно, чтобы скоагулировать золь. При этой концентрации электролита ξ -потенциал частиц выше его критического значения. При несколько больших количествах электролита его ионы уже проявляют коагулирующее действие. Этот интервал концентраций отвечает значениям электрокинетического потенциала частиц от $\xi_{\text{крит.}}$ одного знака до $\xi_{\text{крит.}}$ противоположного знака.

При еще несколько больших концентрациях многовалентные ионы перезаряжают коллоидные частицы, и золь становится опять устойчивым. В этой зоне ξ -потенциал снова выше критического значения, но противоположен по знаку ξ -потенциалу частиц исходного золя. Наконец, при высоком содержании введенного электролита многовалентные ионы снова и уже окончательно коагулируют золь по механизму концентрационной коагуляции.

Для золь с отрицательно заряженными частицами и многовалентных катионов вышеуказанная зависимость изображена на рисунке 7.5.

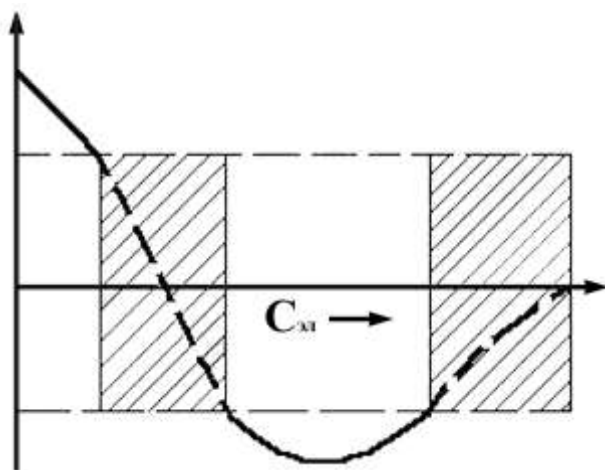


Рис. 7.5. Чередование зон устойчивости и неустойчивости при введении в золь электролита с многовалентными катионами. Зоны неустойчивости заштрихованы

Явление неправильных рядов известно давно и получило свое название в то время, когда перезарядка частиц золь была мало исследована. На самом деле чередование зон устойчивости и неустойчивости лиозоль при добавлении многовалентных ионов вполне закономерно, и поэтому термин «неправильные ряды» должен рассматриваться как условный.

Антагонизм и синергизм электролитов. Эти явления можно наблюдать при коагуляции золь смесями некоторых электролитов. Эти явления имеют большое практическое значение, так как при добавлении к системе даже одного коагулятора, благодаря содержанию в системе стабилизирующего электролита коагуляция проходит в действительности под влиянием по крайней мере двух электролитов. В технике же для коагуляции применяют смеси нескольких электролитов.

При коагуляции золя смесью двух электролитов наблюдается три предельных случая.

1. Аддитивное действие электролитов. На рисунке 7.6 этот случай характеризуется кривой 1, соединяющей значения порогов коагуляции γ_1 и γ_2 с каждым электролитом (на оси абсцисс нанесены значения концентраций электролита, на оси ординат – значения концентраций другого). Электролиты действуют как бы независимо друг от друга.

2. Антагонизм электролитов (кривая 2). Электролиты как бы противодействуют друг другу, и для коагуляции золя их нужно добавлять больше, чем это требуется по правилу аддитивности.

3. Синергизм электролитов (кривая 3). Электролиты как бы способствуют друг другу, и для коагуляции золя их требуется меньше, чем это нужно по правилу аддитивности.

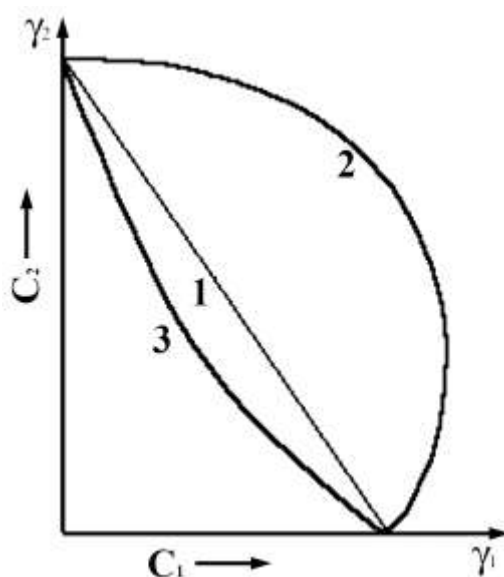


Рис. 7.6. Антагонизм и синергизм при коагулирующем действии электролитов

Аддитивность обычно наблюдается при сходстве коагулирующей способности обоих электролитов (т.е. когда они содержат противоионы одинаковой валентности), антагонизм – при большом различии в коагулирующем действии электролитов. Условия, при которых наблюдается синергизм, трудно сформулировать.

Первая количественная теория коагуляции смесями электролитов была разработана Ю.М. Глазманом на основе современной физической теории коагуляции лиофобных зольей. Согласно этой теории антагонизм ионов (а также противоположный эффект – синергизм) для сильно заряженных зольей есть следствие электростатических

взаимодействий в диффузных атмосферах коллоидных частиц, а для слабозаряженных золь может обуславливаться конкуренцией ионов за место в адсорбционном слое.

В 1961 году была предложена более сложная теория коагулирующего действия смеси электролитов, которая учитывает адсорбционные явления и позволяет найти критические концентрации смеси по критическим потенциалам и определить способность к адсорбции отдельных компонентов. Основные положения этой теории заключаются в учете соотношения электростатической и ван-дер-ваальсовой компонент энергии (или силы) взаимодействия частиц.

7.4. Коагуляция под действием физических факторов

Коагуляция под действием электролитов является наиболее типичным случаем и обычно применяется в технике, когда необходимо разрушить коллоидную систему. Однако часто коагуляция обусловлена чисто физическими факторами – механическим воздействием, нагреванием, замораживанием, разбавлением или концентрированием, влиянием света, рентгеновских лучей, радиоактивного излучения, электрического разряда, ультразвука и т.п. Наконец, разрушение коллоидной системы может наступить спонтанно при длительном хранении и, к сожалению, особенности и механизм безэлектролитной коагуляции изучены недостаточно.

Спонтанная коагуляция. Самопроизвольная коагуляция при длительном хранении коллоидных систем может происходить в результате медленно протекающих химических изменений в золе либо вследствие того, что всегда имеется некоторая доля эффективных столкновений частиц, приводящих к разрушению системы.

Самопроизвольное разрушение золя сильно зависит от условий хранения. Например, стабильность золя сульфида ртути сравнительно быстро понижается при хранении в открытом сосуде из-за улетучивания сероводорода, являющегося стабилизатором золя. При хранении этого золя в закрытом сосуде золь не только не коагулирует, но и становится более устойчивым к электролитам из-за образования более устойчивых мицелл в результате хемосорбционного взаимодействия сероводорода и сульфида ртути.

Коагуляция в результате механического воздействия. Наблюдается при интенсивном перемешивании коллоидных систем, при перекачке их по трубопроводам и т.п. Причины коагуляции обусловлены,

вероятно, временным нарушением адсорбционного баланса стабилизатора у поверхности коллоидных частиц. Такие частицы получают возможность приближаться на расстояние действия молекулярных сил и слипаются друг с другом.

Коагуляция коллоидных систем может происходить и в результате вибрационных воздействий, и влияния ультразвукового поля. Этот вид коагуляции наблюдается при виброобработке бетонной смеси. Вначале обработки идет разрушение коагуляционной структуры и растёт текучесть смеси, что облегчает заполнение формы. При дальнейшей виброобработке образуются прочные кристаллизационные структуры.

Коагуляция под влиянием электрического поля. Под действием переменного электрического поля в золях и суспензиях наблюдается как разрушение структур, так и образование цепочек частиц. Особенно важно воздействие электрического поля на эмульсии, поскольку оно применяется для обезвоживания нефтяных эмульсий.

В полярных средах между частицами, находящимися в электрическом поле, возникает притяжение, которое заметно проявляется на расстоянии, в 2–3 раза превышающем размеры частиц. В результате образуются линейные агрегаты-цепочки. Это привело к выводу об ответственности за процесс ориентированной агрегации неравновесных электроповерхностных сил, обусловленных деформацией и поляризацией двойного электрического слоя коллоидных частиц.

Коагуляция при разбавлении или концентрировании коллоидной системы. Наблюдающуюся в некоторых случаях коагуляцию при разбавлении гидрозоля водой можно объяснить адсорбцией стабилизирующего электролита с поверхности частиц в дисперсионную среду, что обуславливает падение заряда частицы. В практике при разбавлении коллоидной системы технической водой, содержащей электролиты, коагуляцию можно объяснить их действием.

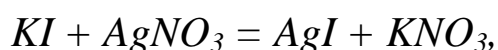
Гораздо труднее объяснить коагуляцию при концентрировании коллоидных систем. Можно полагать, что неустойчивость коллоидной системы выше определенной концентрации объясняется увеличением в единице объема содержания чужеродного электролита и самих коллоидных частиц, которые должны рассматриваться как поливалентные ионы, а также и содержания соответствующих противоионов.

Контрольные вопросы

1. Что называется коагуляцией? Какие причины вызывают коагуляцию?
2. Какие два вида устойчивости коллоидных растворов принято выделять? Дайте характеристику каждому из них.
3. Какие факторы способствуют коагуляции коллоидов? Как изменяется величина ξ -потенциала коллоидной частицы при увеличении концентрации постороннего электролита в растворе?
4. Каков механизм коагуляции коллоидов электролитами?
5. Сформулируйте правило, отражающее влияние электролитов на процесс коагуляции. Укажите, какой из электролитов обладает большей коагулирующей силой – NaCl или Na₂SO₄ – для золя, полученного сливанием 0,01 н. раствора AgNO₃ и 0,001 н. раствора NaCl.
6. Что такое старение коллоида? Какие приемы используются для стабилизации коллоидных систем?
7. Опишите особенности коагуляции коллоидов смесью электролитов. От каких факторов зависят антагонизм и синергизм коагулирующего действия?
8. Что такое пептизация? Каковы условия, способствующие пептизации?
9. Сравните явления коагуляции и пептизации.
10. Какие вещества являются пептизаторами почвенных коллоидов? В каких условиях возможны переходы пептизация-коагуляция в почве?
11. Каковы последствия пептизации почвенных коллоидов?
12. Какую роль играет пептизация в процессах очистки природных и технологических вод?

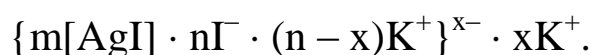
Решение типовой задачи

1. Золь иодида серебра, получаемый по реакции



при некотором избытке KI, коагулируют растворами сульфата калия и ацетата кальция. Коагулирующее действие какого электролита сильнее?

Решение. Строение мицеллы золя следующее:



Ионами, образующими диффузный слой, т.е. противоионами, являются катионы K^+ . Следовательно, при выяснении коагулирующего действия необходимо сравнить заряды катионов вводимого электролита. Так как заряд иона Ca^{2+} выше заряда иона K^+ , то в соответствии с правилом Шульце-Гарди коагулирующее действие $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ сильнее.

7.5. Возникновение и особенности структур в коллоидных системах

Согласно П.А. Ребиндеру, структуры в коллоидных и микрогетерогенных системах можно разделить на коагуляционные (тиксотропно-обратимые) и конденсационно-кристаллизационные (необратимо-разрушающиеся).

Коагуляционные структуры. Образуются в том случае, когда под действием каких-либо причин агрегативная устойчивость коллоидной системы несколько снижается, но не теряется полностью. Если коллоидные частицы имеют форму палочек или вытянутых пластинок, то частичное снижение агрегативной устойчивости обозначает уменьшение толщины ионного слоя или сольватной оболочки мицеллы, причем на концах частиц эти факторы устойчивости почти полностью утрачиваются. В результате частицы соединяются своими концами, образуя пространственную сетку-структуру. Дисперсионная среда находится в ячейках этой сетки.

Переход коллоидного раствора из свободнодисперсного состояния в связнодисперсное называется *гелеобразованием*, а образующиеся при этом структурированные коллоидные системы – *гелями*. Вид такой структуры схематически изображен на рисунке 7.7.

На гелеобразование может влиять ряд факторов: прибавление электролита, увеличение концентрации золя, понижение температуры. С увеличением концентрации электролита снижается агрегативная устойчивость; увеличение концентрации золя ведет к росту числа контактов между частицами; с понижением температуры снижается интенсивность броуновского движения и повышается устойчивость пространственных мицеллярных структур.

Специфическим свойством коагуляционных структур является *тиксотропия* – способность структур после их разрушения в результате какого-нибудь механического воздействия самопроизвольно восстанавливаться во времени (обратимое превращения золя в гель). Сущность тиксотропии заключается в том, что связи, которые были разрушены при механическом воздействии, восстанавливаются в результате случайных удачных соударений частиц, находящихся в броуновском движении.

Явления тиксотропии часто встречаются в природе. Во многих случаях группы, в обычных условиях достаточно твердые, легко разжижаются при вибрациях или ударах (пльвуны, оползни).

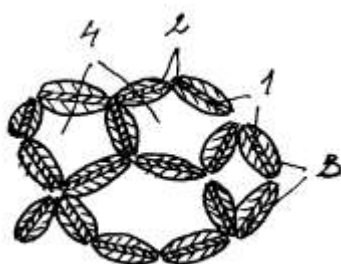


Рис. 7.7. Строение пространственных структур, образующихся в лиозоле при астабилизации:

1 – частицы дисперсной фазы; 2 – участки поверхности частиц, лишившиеся фактора устойчивости; 3 – участки поверхности частиц, сохранившие фактор устойчивости; 4 – петли структуры, заполненные дисперсионной средой

В технике часто используют тиксотропные свойства систем, например, при бурении нефтяных скважин. Глинистые растворы прокачивают через скважину для промывания и удаления частиц измельченной выбуренной горной породы. Благодаря тиксотропным свойствам этих растворов, предупреждается осаждение частиц породы в скважине и заклинивание бурового инструмента при временной остановке бурения.

Системам с коагуляционными структурами очень часто присуще явление *синерезиса* – самопроизвольного уменьшения размеров геля с одновременным выделением из него дисперсионной среды, содержащейся в петлях геля. Причина синерезиса в том, что при гелеобразовании между элементами структуры образуется сравнительно малое число контактов. Затем в результате перегруппировки частиц, обусловленной их тепловым движением, число этих контактов увеличивается, что приводит к сжатию геля и выпрессовыванию из него дисперсионной

среды. Синерезису благоприятствуют все факторы, способствующие коагуляции: увеличение концентрации электролита, повышение температуры, введение в систему десольватирующих агентов, гибкость и подвижность элементов коагуляционной структуры.

Конденсационно-кристаллизационные структуры. К этому типу относятся структуры, у которых связи между частицами образованы за счет химических сил. Эти структуры возникают либо в результате образования прочных химических связей между частицами (конденсационные структуры), либо вследствие сращивания кристалликов в процессе выкристаллизовывания новой фазы (кристаллизационные структуры).

Такие структуры не могут проявлять тиксотропии, пластичности, эластичности, они имеют упруго-хрупкие свойства, их прочность выше, чем у коагуляционных структур.

Типичной конденсационной структурой является гель кремниевой кислоты. Кристаллизационные структуры образуются при твердении минеральных вяжущих веществ в строительных материалах на основе цемента, гипса, извести.

На образовании связей и свойства этих структур сильно сказывается присутствие в системе модифицирующих добавок поверхностно-активных веществ, изменяющих форму и размеры образующихся кристаллов, а также условия их срастания.

7.6. Вязкость истинных и коллоидных растворов

Жидкости обладают свойством, известным под названием вязкость, проявляющемся в сопротивлении жидкости при перемещении одной ее части относительно другой. Течение можно представить как перемещение тонких слоев жидкости, движущихся параллельно друг другу (рис. 7.8).

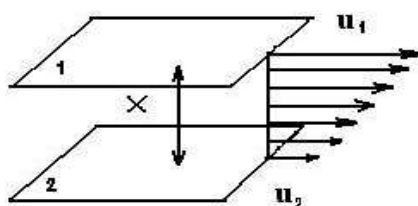


Рис. 7.8. Распределение скоростей движения жидкости между двумя параллельно движущимися слоями (1 и 2), находящимися на расстоянии x

Если с помощью приложенной внешней силы привести в не слишком быстрое движение тонкий слой жидкости в направлении, параллельном плоскости поверхности жидкости со скоростью u_1 , то нижележащие слои не останутся в покое и тоже придут в движение. Верхний слой благодаря внутреннему трению, возникающему между слоями вследствие хаотического теплового движения молекул и межмолекулярных сил притяжения, увлекает нижележащие слои. Скорость движения слоев уменьшается от верхнего к нижнему, так как нижние слои тормозят движение вышележащих. Уменьшение этой скорости прямо пропорционально расстоянию x .

Когда жидкость течет по трубке, ее масса разделяется на параллельные слои (коаксиальные цилиндры). Слой жидкости, непосредственно прилегающий к стенкам, прилипает к ним и остается неподвижным, следующие же слои перемещаются с тем большей скоростью, чем ближе они к оси (центру) трубки.

По определению вязкости, данному Ньютоном, это сила внутреннего трения F , равная по значению, но обратная по направлению приложенной извне силе, пропорциональна площади слоя s , к которому приложена эта сила, и градиенту скорости движения dU/dx между слоями:

$$F = \eta s \left(\frac{dU}{dx} \right), \quad (7.17)$$

где η – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом вязкости (или вязкостью, или динамической вязкостью), зависящий от природы жидкости.

Относя силу F к площади сдвига, уравнение (7.18) можно представить в виде

$$P = \frac{F}{s} = \eta \left(\frac{dU}{dx} \right), \quad (7.18)$$

где P – напряжение сдвига, поддерживающее течение жидкости.

Из уравнения (7.18) видно, что единицей вязкости является

$$\eta = \frac{F}{s} \frac{dx}{dU},$$

$[\eta] = \text{н м с/м}^2 \text{ м} = \text{Н/м}^2 \cdot \text{с} = \text{Па} \cdot \text{с}$ или $[\eta] = \text{дина см с/см}^2 \text{ см} = \text{дина с/см}^2$, так как дина = г см/с², то $[\eta] = \text{г/см с}$.

Вязкость, равная $1 \text{ Па} \cdot \text{с}$, соответствует вязкости такой жидкости, у которой при градиенте скорости 1 м/с на 1 м сила трения между слоями площадью 1 м^2 равна 1 Н .

В честь французского ученого Пуазейля, впервые изучившего движение жидкости в капиллярах, единица вязкости названа пуазом (П).

1 пуаз соответствует вязкости жидкости, при которой для поддержания градиента скорости в 1 см/с нужна сила в 1 дин на см^2 . Для сравнительно маловязких жидкостей пользуются величиной в 100 раз меньшей – сантипуазом (сП).

Вычисленная из уравнения Ньютона вязкость в условиях ламинарного течения жидкости не зависит ни от способа измерения, ни от типа и размеров примененного вискозиметра, т.е. является инвариантной характеристикой данной жидкости. Величина $1/\eta$, обратная вязкости, называется текучестью. Она характеризует подвижность жидкости под влиянием внешних воздействий.

Ламинарное течение жидкости по трубкам описывается уравнением Пуазейля (1842)

$$V = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot P}{8\eta l}, \quad (7.19)$$

где V – объемная скорость истечения; r и l – радиус и длина трубки; P – разность давлений на концах трубки; η – вязкость жидкости.

Уравнения Ньютона и Пуазейля соблюдаются при ламинарном течении жидкости, т.е. при сравнительно малых скоростях. При больших скоростях ламинарный характер течения переходит в турбулентный и коэффициент вязкости теряет свой обычный смысл, так как его значение становится функцией скорости движения жидкости. В этом случае можно говорить лишь об эффективной или кажущейся вязкости, понимая под ней условную величину, вычисленную для данной скорости течения.

Рейнольдс в 1883 году показал, что при течении жидкости по трубке с гладкими стенками ламинарное движение переходит в турбулентное, когда $Re = 2300$. Число или критерий Рейнольдса представляет собой безразмерное отношение

$$Re = \frac{Ur\rho}{\eta}, \quad (7.20)$$

где ρ – плотность жидкости.

Как видно из уравнения (7.20), ламинарное движение переходит в турбулентное при тем меньших скоростях, чем больше радиус трубки и плотность жидкости и чем меньше ее вязкость. Наличие в жидкости взвешенных частиц, особенно неправильной формы, способствует так называемой ранней турбулентности, т.е. ламинарное течение переходит в турбулентное при значительно меньших значениях Re .

Определение вязкости жидкостей

Приборы для измерения вязкости называются вискозиметрами. Вязкость жидкостей определяется с помощью различных методов.

Метод падающего шарика. При высокой вязкости жидкости (касторовое масло, глицерин) вязкость можно определить по скорости свободного падения в жидкости шарика известного объема и массы. Чтобы не возникло турбулентное движение, скорость падения шарика должна быть не слишком большой, а сосуд, в котором падает шарик, достаточно широким. Коэффициент вязкости вычисляют по уравнению Стокса

$$\eta = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{(9U)}, \quad (7.21)$$

где r – радиус шарика; ρ и ρ_0 – плотность материала шарика и жидкости соответственно; u – скорость падения шарика; g – ускорение свободного падения.

Из уравнения следует, что скорость падения шарика обратно пропорциональна вязкости жидкости.

Метод истечения жидкости через капилляр. Широко распространены капиллярные вискозиметры, в которых вязкость определяется по времени вытекания определенного объема жидкости через капилляр. Для расчета вязкости применяют формулу Пуазейля

$$\eta = \frac{\pi r^4 \rho \tau}{(8lV)}, \quad (7.22)$$

где V – объем жидкости, вытекшей за время τ .

На практике обычно определяют относительную вязкость, т.е. отношение вязкости исследуемой жидкости η к вязкости какой-либо другой жидкости η_0 , которая известна. Тогда для одного и того же вискозиметра из уравнения Пуазейля можно получить отношение

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{P_\tau}{P_0 \tau_0}. \quad (7.23)$$

Если обе жидкости протекают через капилляр под давлением собственного веса, то отношение P/P_0 можно заменить отношением их плотности ρ/ρ_0 :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho_\tau}{\rho_0 \tau_0}, \quad (7.24)$$

откуда $\eta = \frac{\eta_0 \rho_\tau}{\rho_0 \tau}$.

Определение вязкости с помощью ротационных вискозиметров.

Первая конструкция ротационного вискозиметра была предложена Ф.Н. Шведовым. Основной частью этого прибора являются два коаксиальных (соосных) цилиндра, в кольцевой промежуток между которыми помещают исследуемую жидкость. Наружный цилиндр с помощью электромотора вращается с постоянной скоростью, вместе с ним вращается и жидкость, передавая вращение внутреннему цилиндру. Последний подвешен на упругой нити и закручивается на некоторый угол до тех пор пока момент силы кручения не станет равным моменту силы трения. Чем больше вязкость жидкости, тем больше угол поворота внутреннего цилиндра.

В ротационном вискозиметре М.П. Волоровича исследуемую жидкость заливают в кольцевой зазор между цилиндрами. Один из цилиндров (обычно внутренний) приводят во вращение, например, с помощью блока, груза и шнура. Вязкость находят, определяя число оборотов вращающегося цилиндра в единицу времени. Чем больше вязкость жидкости, тем медленнее цилиндр вращается.

Вязкость жидкости рассчитывают по формуле

$$\eta = \frac{K(m - m_0)}{n}, \quad (7.25)$$

где m – масса груза, вращающего цилиндр; m_0 – масса груза, необходимая для преодоления трения в подшипниках (1–2 г); n – частота вращения внутреннего цилиндра; K – постоянная, зависящая от радиуса внутреннего и внешнего цилиндров, шкива и высоты части вращающегося цилиндра, погружаемой в жидкость.

На практике часто применяют не абсолютные, а относительные методы определения вязкости, что позволяет исключить из расчетов константы приборов. Измеряют время падения шарика, время исте-

чения или другие параметры для стандартной жидкости, а затем для исследуемой жидкости. Поскольку значения вязкости пропорциональны измеренным величинам, то, зная вязкость стандартной жидкости, можно вычислить вязкость исследуемой. Так как вязкость сильно зависит от температуры, ее измеряют при постоянной температуре, термостатируя прибор.

Зависимость эффективной вязкости коллоидных систем от скорости течения

Отличие течения зольей от течения обычных жидкостей определяется тем, что в них присутствуют во взвешенном состоянии коллоидные частицы, размеры которых значительно превышают размеры молекул. Наличие таких частиц способствует перемешиванию отдельных слоев, и у дисперсных систем наблюдается ранний переход ламинарного течения в турбулентное при меньших числах Рейнольдса. Вследствие этого вязкость золя всегда выше вязкости дисперсионной среды.

Другое отличие зольей заключается в том, что они не подчиняются зависимостям, выраженных в уравнениях Ньютона и Пуазейля. Вычисленная по соответствующим уравнениям вязкость имеет переменное значение и является функцией градиента скорости, т.е. зависит от условий ее определения, типа и размеров прибора.

Законам Ньютона и Пуазейля не подчиняются коллоидные системы с удлинненными частицами, частицами, способными деформироваться, и структурированные коллоидные системы. По мере увеличения напряжения сдвига, обуславливающего течение, такие частицы ориентируются своей длинной осью в направлении потока, в результате чего понижается гидродинамическое сопротивление, убыстряется движение жидкости и понижается вязкость.

Все жидкости, подчиняющиеся законам Ньютона и Пуазейля, называются нормальными или ньютоновскими; а системы, способные течь, но не подчиняющиеся уравнению Ньютона, называют аномальными.

Структурная вязкость

Структурированные системы не подчиняются закону Ньютона, это может быть обусловлено либо наличием в жидкости не связанных друг с другом обрывков структуры, либо малопрочной сплошной структурной сеткой, способной разрушаться при действии на систему сравнительно малых усилий.

В первом случае система ведет себя при течении как жидкость, в которой взвешены частицы, способные ориентироваться или деформироваться. Обрывки структурной сетки разрушаются из-за различной скорости слоев в потоке, и отдельные элементы разрушенной сетки ориентируются по направлению течения.

Второй случай – более сложен. Сначала Ф.Н. Шведов, затем Бингам предположили, что течение системы с малопрочной пространственной структурой начинается, если напряжение сдвига P превысит какое-то определенное критическое значение θ , необходимое для разрушения структуры, т.е. когда начнет соблюдаться условие $P - \theta > 0$. Такое течение Бингам назвал пластическим, а критическое (предельное) напряжение сдвига θ – пределом текучести.

Для систем с пластическим течением уравнение Ньютона заменяется уравнением Бингама:

$$P - \theta = \eta' \left(\frac{dU}{dx} \right)$$

или

$$P = \eta' \left(\frac{dU}{dx} \right) + \theta,$$

где η' – вязкость, отвечающая пластическому течению (пластическая вязкость).

При отсутствии структурной сетки значение θ равно нулю и уравнение Бингама переходит в уравнение Ньютона, а пластическая вязкость η' – в истинную вязкость жидкости. Как только P превысит θ и начнется течение, вязкость системы принимает постоянное значение. При таких условиях зависимость dU/dx от P выражается прямой линией.

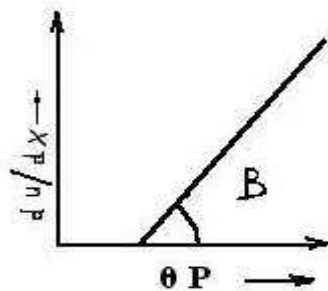


Рис. 7.9. Зависимость dU/dx от P для пластической системы по Бингаму

Согласно этому рисунку пластическую вязкость можно выразить следующим образом:

$$\eta^{\delta} = \frac{P - \theta}{dU / dx} = \text{ctg } \beta. \quad (7.26)$$

Примером системы, хорошо подчиняющейся уравнению Бингама, являются глинистые пасты и консистентные смазки. Однако для большинства структурированных коллоидных систем зависимость dU/dx от P выражается не прямой, а кривой (рис. 7.10).

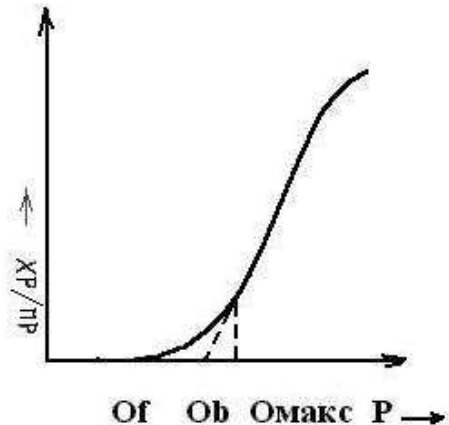


Рис. 7.10. Зависимость dU/dx от P для реальной пластической системы

Причина такого явления заключается в том, что при достижении предела текучести структура разрушается не сразу, а постепенно, по мере увеличения градиента скорости. Можно различить три критических направления сдвига:

- 1) θ_f – первый, минимальный предел текучести, соответствующий началу течения (началу разрушения структуры);
- 2) θ_b – предел текучести по Бингаму, отвечающий отрезку на оси абсцисс, отсекаемому продолжением прямолинейного участка кривой;
- 3) θ_{\max} – максимальный предел текучести, соответствующий значению P , при котором кривая переходит в прямую линию. θ_{\max} – то напряжение, при котором структура в жидкости разрушается полностью.

Структурная вязкость коллоидных систем была изучена также П.А. Ребиндером и А.А. Трапезниковым. Показано, что при любой скорости течения в коагуляционной структуре протекает два коагуляционных процесса – разрушение и восстановление. Равновесное состояние между этими процессами в установившемся потоке характеризуется эффективной вязкостью η^* .

При малых скоростях течения системе наносятся незначительные повреждения, так как разрушения, неразрывно связанные с течением, успевают тиксотропно восстановиться, и течение системы про-

исходит практически без разрушения структуры, т.е. наблюдается явление ползучести.

При больших скоростях течения структура системы значительно разрушается, при этом разрушенная система из-за быстроты процесса восстанавливается незначительно.

Эффективная вязкость η^* уменьшается с ростом действующего напряжения сдвига в системе. При малых напряжениях сдвига эффективная вязкость имеет наибольшее значение, равное η_0' вязкости жидкости с практически неразрушенной структурой. При больших напряжениях сдвига η^* уменьшается до предельного значения η_{\min} – вязкости, отвечающей полному разрушению структуры (при условии сохранения ламинарного потока).

Вязкость структурированных коллоидных систем сильно зависит от условий ее определения. Поэтому значения вязкости таких систем можно сравнивать только тогда, когда они найдены при одинаковых числах Рейнольдса; необходимо получить кривые dU/dx , P , характеризующие реологические свойства системы в достаточно большом интервале P . Однако даже и при соблюдении этих условий найденные значения вязкости для какой-нибудь определенной системы могут существенно различаться в зависимости от того, как система была приготовлена. Так, при длительном стоянии коллоидной системы вязкость ее может постепенно повышаться из-за процесса структурирования. А в результате механического воздействия, например, при протекании через капилляр, структуры разрушаются и вязкость уменьшается. Поэтому при следующих друг за другом измерениях вязкости очень часто получаются непрерывно уменьшающиеся значения, стремящиеся к определенному пределу.

Зависимость вязкости коллоидной системы от концентрации дисперсной фазы

Вязкость растворов и коллоидных систем зависит от концентрации растворенного или диспергированного вещества, так как молекулы растворенного вещества или частицы дисперсной фазы оказывают дополнительное сопротивление течению.

Исходя из предположений, что частицы дисперсной фазы удалены друг от друга на достаточно большие расстояния, исключаящие межмолекулярные воздействия, представляют собой жесткие, недеформируемые шарики, система несжимаема, течение жидкости носит ламинарный характер, между частицами и жидкостью отсутствует

скольжение и, наконец, частицы велики по сравнению со свободным пробегом молекул среды, но малы по сравнению с пространством, в котором происходит течение, Эйнштейн вывел следующую формулу

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha\varphi), \quad (7.27)$$

где α – множитель, зависящий от формы частиц.

Уравнение Эйнштейна часто пишут также следующим образом:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} = \alpha\varphi = d \left(\frac{n\nu}{\nu} \right),$$

где η/η_0 – отношение вязкости системы к вязкости фазы (относительная вязкость); n – общее число частиц в системе; ν – объем одной частицы дисперсной фазы; ν – объем системы, мл.

Из уравнения следует, что между вязкостью системы и содержанием в ней дисперсной фазы существует прямолинейная зависимость. Весьма существенно также, что вязкость не зависит от дисперсности суспензии.

Экспериментальную проверку уравнения Эйнштейна проводили на суспензиях гуммигута, золях серы, суспензиях мельчайших стеклянных шариков, шарообразных спор грибов и дрожжевых клеток. Во всех этих исследованиях при сферической форме частиц и малых концентрациях дисперсной фазы численный коэффициент при φ имел значение, близкое к 2,5. Отклонения наблюдались, когда частицы не были шарообразными, концентрация дисперсной фазы была значительной и между частицами существовали электрические или другие силы взаимодействия.

Влияние анизодиаметричности частиц. При палочкообразной, эллипсоидной или пластинчатой форме частиц суспензии вязкость системы всегда больше, чем рассчитанная по уравнению Эйнштейна. Причина этого в том, что жидкость, попадающая в объем (эллипсоид вращения), образующийся вокруг нешарообразных частиц, находящихся в интенсивном броуновском движении, становится как бы связанной с частицей. Происходит кажущееся увеличение объемной доли дисперсной фазы в системе, что и приводит к повышению вязкости.

Вязкость систем, содержащих анизодиаметрические частицы, зависит от скорости течения. Вытянутые частицы ориентируются в

потоке, вращательное движение их затрудняется, и вязкость системы с увеличением скорости течения снижается.

Влияние истинной концентрации дисперсной фазы и сольватации. Отличие вязкости концентрированной дисперсной системы от неконцентрированной объясняется тем, что в жидкости около частиц возникают взаимовозмущающие микротоки, затрудняющие движение частиц. При этом помимо гидродинамических взаимодействий необходимо учитывать также и механические (столкновение частиц, образование пар).

При очень малых концентрациях суспензии поток, возникающий вокруг одной частицы, очень мало влияет на потоки, возникающие около других частиц, и на скорость движения всего потока жидкости в целом. Но с ростом концентрации дисперсной фазы это влияние все увеличивается и приводит к отклонению от закона Эйнштейна.

Другое объяснение отклонения вязкости дисперсных систем заключается в сольватации частиц. Явлением сольватации можно объяснить и часто наблюдающуюся зависимость вязкости от дисперсности системы при одинаковой объемной концентрации дисперсной фазы.

Фикенчер и Марк для учета влияния сольватации предложили ввести в уравнение Эйнштейна соответствующую поправку. Вместо общего объема системы следует ввести эффективный объем, т.е. объем системы за вычетом объема частиц. Так как частицы в системе находятся в сольватированном состоянии, кроме того, совершают броуновское движение, описывая некоторые тела вращения, то объем дисперсионной среды, энергетически и стерически, также следует причислить к объему дисперсной фазы. Тогда уравнение примет вид:

$$\eta_{уд} = \frac{anv'}{(v - v')}, \quad (7.28)$$

где v' – объем частицы вместе с энергетически и стерически связанной с ней средой.

Это уравнение хорошо объясняет, почему в некоторых случаях вязкость возрастает с увеличением концентрации дисперсной фазы быстрее, чем это должно быть в соответствии с прямолинейной зависимостью. Так, с увеличением концентрации дисперсной фазы в растворе возрастает пропорциональная ей величина в числителе и одновременно уменьшается величина $(v - nv')$ в знаменателе, что и приводит к более быстрому возрастанию вязкости, чем концентрации.

Влияние взаимодействия между частицами. При проявлении сил притяжения между коллоидными частицами в системе образуются рыхлые структуры, которые включают значительные объемы дисперсной фазы. Подобная *иммобилизация*, т.е. уменьшение подвижности растворителя приводит к тому, что вязкость системы оказывается гораздо больше той, которая может быть вычислена по уравнению Эйнштейна. Вязкость в таких системах сильно зависит от скорости течения, так как представляет собой структурированную вязкость, обусловленную наличием в системе рыхлых пространственных сеток.

С другой стороны, отклонение от уравнения Эйнштейна коллоидных систем может быть связано и с проявлением сил отталкивания между частицами с одноименным зарядом. Вязкость золь с заряженными частицами выше, чем с незаряженными. Повышение вязкости из-за наличия на поверхности частиц двойного электрического слоя называется *электровязкостным эффектом*.

Вязкость коллоидных систем при введении электролита должна уменьшаться как из-за снижения ξ -потенциала, так и из-за увеличения электропроводности межмицеллярной жидкости. Следует отметить, что при астабилизации коллоидной системы введением в нее электролита (вследствие уменьшения сил отталкивания между частицами в золе) возможны явления агрегации частиц, приводящие к образованию структур и проявлению структурной вязкости. Поэтому в определенных условиях может происходить не только понижение вязкости золя, но и повышение.

Вязкость золь, частицы которых несут электрический заряд, в отличие от золь с незаряженными частицами, зависит от степени дисперсности.

8. МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

В коллоидной химии изучаются не только коллоидно-дисперсные системы, размер частиц которых составляет 10^{-9} – 10^{-7} м, но и системы, размер частиц которых значительно больше. Подобные дисперсные системы принято называть микрогетерогенными, в отличие от коллоидных – ультрамикрогетерогенных систем.

Частицы микрогетерогенных систем видны в обычный микроскоп, они сравнительно быстро оседают (всплывают). Микрогетерогенные системы, как правило, не прозрачны. К ним относятся аэрозоли, суспензии, эмульсии, пены, порошки. Все эти системы широко распространены в различных отраслях промышленности и имеют большое практическое значение.

Типичные микрогетерогенные системы седиментационно неустойчивы: частицы их движутся под действием силы тяжести, поэтому в них нельзя наблюдать диффузию и осмос. По остальным свойствам микрогетерогенные системы (особенно с жидкой дисперсионной средой) имеют много общего с коллоидными системами. Они могут быть получены дисперсионными и конденсационными методами.

Из-за развитой поверхности раздела фаз эти системы неустойчивы термодинамически. Им можно придать агрегативную устойчивость, адсорбируя на их частицах ионы и поверхностно-активные вещества. Наиболее надежно стабилизируют микрогетерогенные системы прочные студнеобразные пленки, образуемые мылами и высокополимерами. Исключение составляют системы с газовой дисперсионной средой (сухие порошки, пыль, дым, туман), стабилизацию которых нельзя осуществить таким путем.

Суспензии

Суспензии – дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой. Они похожи на золи, но отличаются значительной большим размером частиц. Получают их теми же методами, что и золи – диспергированием и конденсацией. Однако для практических целей суспензии получают чаще всего диспергированием нерастворимых твердых веществ в жидкой среде или взмучиванием в этой среде предварительно полученного порошка.

Не обладая седиментационной устойчивостью, суспензии могут быть устойчивы агрегативно, т.е. их частицы сохраняют постоянные размеры. Агрегативная устойчивость суспензий обусловлена тем, что

их частицы имеют на поверхности двойной электрический слой или сольватную оболочку. Механизм образования двойного электрического слоя преимущественно адсорбционный, т.е. он формируется благодаря адсорбции одного из ионов дисперсионной среды электролита. Значение электрокинетического потенциала суспензии близко к потенциалу золь, и агрегативная устойчивость определяется электростатическим отталкиванием одноименно заряженных частиц.

Для получения стабильной суспензии необходимо:

- 1) достигнуть требуемой степени дисперсности труднорастворимого вещества в жидкой среде;
- 2) добавкой соответствующих поверхностно-активных веществ добиться, чтобы поверхность частиц дисперсной фазы смачивалась жидкой дисперсионной средой;
- 3) подобрать и ввести подходящий стабилизатор (электролит, ПАВ или защитный высокополимер).

Суспензии могут быть агрегативно устойчивыми и без двойного электрического слоя. При наличии стабилизатора на границе раздела фаз образуются адсорбционные слои, препятствующие слипанию частиц. В случае полимерных стабилизаторов на поверхности частиц суспензии возникают механически прочные поверхностные студнеобразные пленки. При достаточной концентрации суспензии и стабилизатора-высокополимера поверхностные студнеобразные пленки объединяются в единый пространственный каркас-сетку, и вся система застудневает.

Примером агрегативно устойчивых суспензий с сольватным механизмом устойчивости являются суспензии кварца в воде и сажи в бензоле. Кварц хорошо смачивается водой, сажа – бензолом, и эти суспензии агрегативно устойчивы без третьего компонента-стабилизатора. Если размешать порошок сажи в воде, то получается агрегативно неустойчивая система. Частицы сажи водой не смачиваются, гидратная оболочка на поверхности частиц не образуется, и частицы легко соединяются друг с другом. Устойчивость такой суспензии можно придать вводя стабилизатор – ПАВ. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на частицах угля (сажи) своими неполярными группами, сообщают поверхности частиц свойство смачиваться водой, т.е. гидрофилизуют ее (рис. 8.1). Это ведет к образованию гидратной оболочки и агрегативной устойчивости суспензии. Устойчивую суспензию какого-либо полярного вещества, например, кварца, в неполярной фазе (бензоле) можно получить, если добавить растворимое ПАВ (стеариновую или олеиновую кислоту).

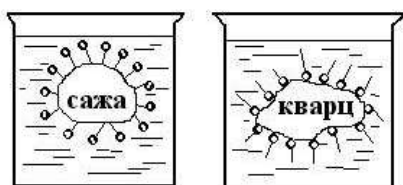


Рис. 8.1. Схема стабилизации суспензий в воде и углеводородной среде

Стабилизируя поверхностно-активными веществами некоторые структурированные пасты, можно сделать их текучими. Например, пасты Al_2O_3 или цемента в вазелиновом масле – структурированные и хрупкие, т.е. поверхность частиц полярного порошка плохо смочена маслом, и силы сцепления между частицами ничем не ослаблены. Если к пасте добавить олеиновой кислоты (ПАВ), она становится пластично-текучей, так как олеиновая кислота, адсорбируясь на полярных частицах порошка, делает их хорошо смачиваемыми вазелиновым маслом.

Суспензии одновременно поглощают и рассеивают свет, хотя их частицы по размеру больше коллоидных частиц, при этом в отличие от опалесцирующих зелей суспензии проявляют мутность не только при боковом освещении, но и в проходящем свете. Однако суспензии, так же как и золи, способны проявлять двойственное лучепреломление в потоке.

Поскольку частицы суспензий сравнительно больших размеров, в них нет броуновского движения а следовательно, они не проявляют таких молекулярно-кинетических свойств, как диффузия и осмос.

Для суспензий характерен ряд процессов, не свойственных коллоидным системам. К таким процессам относятся седиментация, флотация, фильтрация и кольматация.

Фильтрация суспензий определяется дисперсностью и степенью агрегации частиц, а также образованием коагуляционной структуры и способностью ее к самоуплотнению в фильтрующем осадке. Поэтому фильтрация является сложным физико-химическим процессом, на который влияют все факторы, управляющие агрегированием частиц и развитием коагуляционных структур.

Не менее сложен и процесс кольматации – «вмыв» мельчайших глинистых или илистых частиц в поры грунта для уменьшения водопроницаемости различных гидротехнических сооружений – дамб, плотин и т.д.

Суспензии имеют исключительно большое значение в природе и технике, далеко превосходящее значение типичных золь с твердой дисперсной фазой. К суспензиям при достаточном содержании влаги относятся почвы и грунты, глиняное тесто, используемое в гончарном, фаянсовом и фарфоровом производствах, цементные и известковые растворы, краски, лаки, применяемые в строительном деле, графитовые и угольные суспензии используются для предотвращения образования накипи на котлах. Суспензия металлического никеля применяется в качестве активного катализатора при гидрировании растительных масел, для облегчения процесса бурения применяют глинистые суспензии, в пищевой промышленности к суспензиям относятся шоколадная масса, крахмальное «молоко», порошок какао в воде, помадные массы кондитерского производства.

Контрольные вопросы

1. Какие системы называются суспензиями? В чем состоит их принципиальное отличие от лиофобных золь?
2. По каким признакам классифицируются суспензии?
3. Какие классы веществ используются в качестве стабилизаторов суспензий? Что называется сенсibiliзацией?
4. Перечислите методы разрушения разбавленных суспензий.
5. Какими характерными свойствами обладают пасты? Механические свойства паст.
6. Что называется тиксотропией? Чем количественно она характеризуется?

Эмульсии

Эмульсии – дисперсные системы, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей. Радиус взвешенных капелек жидкости в эмульсиях находится в пределах 10^{-5} – 10^{-7} м. Для образования эмульсий берут жидкости, сильно отличающиеся по типу внутримолекулярных связей. Одна из них должна быть ярко выраженной *полярной* жидкостью (обычно вода), а вторая – *неполярной* или *малополярной* (какая-либо органическая жидкость, не растворимая в воде и называемая независимо от ее химического состава «масло»). Обе жидкости, образующие эмульсию, должны быть нерастворимы или малорастворимы друг в друге. В системе должен присутствовать стабилизатор, кото-

рый в этом случае называется *эмульгатором*. Эмульсии тем седиментационно устойчивее, чем ближе плотности обеих фаз.

Отличительной особенностью не очень концентрированных эмульсий является сферическая форма частиц (капелек).

От типичных лиофобных эмульсий отличаются так называемые *критические* лиофильные эмульсии (эмульсолы). Критические эмульсии – системы, образующиеся обычно из двух ограниченно смешивающихся жидкостей (например, анилина и воды; изоамилового спирта и воды) при температурах, близких к критической температуре смешения, когда поверхностное натяжение на границе раздела фаз становится весьма малым и теплового движения молекул уже достаточно для диспергирования одной жидкости в другой. В результате такого самопроизвольного диспергирования образуется тончайшая эмульсия, в которой *коалесценция* (сливание) отдельных капелек уравнивается стремлением обеих жидкостей равномерно распределяться в объеме.

Классификация эмульсий. Обычные лиофобные эмульсии классифицируют либо по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды, либо по концентрации дисперсной фазы в системе.

Согласно первой классификации различают эмульсии неполярной или слабополярной жидкости в полярной (например, эмульсия масла в воде) – эмульсии первого рода или прямые и эмульсии полярной жидкости в неполярной (например, вода в масле) – эмульсии второго рода или обратные.

Эмульсии первого рода (прямые) обозначают м/в, где под буквой «м» подразумевается масло или иная неполярная жидкость, а под буквой «в» – вода или другая полярная жидкость. Эмульсии второго рода (обратные) обозначают соответственно в/м.

Тип эмульсии легко установить путем определения свойств ее дисперсионной среды. Для этого определяют способность эмульсии смачивать гидрофобную поверхность либо проверяют возможность эмульсии разбавляться водой, либо испытывают способность эмульсии окрашиваться при введении в нее красителя, растворяющегося в дисперсионной среде, либо, наконец, определяют электропроводность эмульсии.

Если эмульсия не смачивает гидрофобную поверхность, разбавляется водой, окрашивается при введении водорастворимого красителя (например, метиленового голубого) и обнаруживает сравнительно высокую электропроводность, то это эмульсия типа м/в. Если же эмульсия

смачивает гидрофобную поверхность, не окрашивается водорастворимым красителем (или окрашивается при введении, например, судана III, растворимого только в жидких углеводородах), и не обнаруживает заметной электропроводности, то это эмульсия типа в/м.

Согласно второй классификации эмульсии делят на разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные или желатинированные.

К разбавленным относятся эмульсии, содержащие до 0,1% дисперсной фазы. Типичным примером такой системы может служить эмульсия машинного масла в конденсате, образующаяся при работе паровых машин. Разбавленные эмульсии по размеру частиц резко отличаются от концентрированных, являясь наиболее высокодисперсными. Диаметр капелек в разбавленных эмульсиях составляет порядка 10^{-7} м, т.е. близок к размеру коллоидных частиц. Разбавленные эмульсии обычно образуются без введения в систему специальных эмульгаторов. Частицы этих эмульсий несут электрический заряд, который возникает в результате адсорбции ионов неорганических электролитов, присутствующих в среде в малых количествах.

Разбавленные эмульсии по свойствам более всего сходны с лиофобными золями. Они могут существовать в метастабильном состоянии лишь в очень благоприятных условиях (малая концентрация электролита). Влияние электролитов соответствует правилу Шульце-Гарди, многозарядные ионы изменяют знак заряда частиц, в устойчивых эмульсиях наблюдается заметный электрофорез и т.д.

Примером устойчивых эмульсий является сырая нефть, в которой капельки воды образуют эмульсии обратного типа, а также прямые разбавленные эмульсии масла в воде, образующиеся при конденсации отработанного пара в паровых двигателях.

К концентрированным относятся эмульсии со значительным содержанием дисперсной фазы (до 74 объемных процентов). Эта концентрация является максимальной потому, что она в случае монодисперсной эмульсии соответствует максимально возможному объемному содержанию недеформированных сферических капель независимо от их размеров.

Концентрированные эмульсии обычно получают методом диспергирования, и размер капель относительно велик, составляет 0,1–1,0 мкм и больше, поэтому капельки видны под обычным микроскопом. Такие системы не могут быть устойчивы без стабилизатора, легко седиментируют, причем седиментация происходит тем быстрее,

чем больше разница между плотностями дисперсной фазы и дисперсионной среды. Если дисперсная фаза обладает меньшей плотностью, чем среда, то наблюдается всплывание капель дисперсной фазы.

К высококонцентрированным или желатинированным, эмульсиям относят системы с содержанием дисперсной фазы выше 74 объемных процентов. Отличительной особенностью таких эмульсий является взаимное деформирование капелек дисперсной фазы, и они приобретают форму многогранников (полиэдров), разделенных тонкими пленками – прослойками дисперсионной среды. Такая эмульсия при рассмотрении в микроскоп напоминает соты. Вследствие плотной упаковки капелек эти эмульсии не способны седиментировать и обладают свойствами, сходными со свойствами гелей, например, их можно резать ножом.

Высококонцентрированные эмульсии можно приготовить с содержанием дисперсной фазы до 99%. Например, эмульгируя бензол в 1%-м растворе олеата натрия, можно получить эмульсию, содержащую выше 99% объемных дисперсной фазы. В такой предельно концентрированной эмульсии раствор эмульгатора находится между частицами дисперсной фазы в виде тончайших пленок (100 ангстрем и ниже).

Агрегативная устойчивость эмульсий и природа эмульгатора.

Эмульсии, как и все коллоидные системы, агрегативно неустойчивы из-за избытка свободной энергии на межфазной поверхности. Агрегативная неустойчивость эмульсий проявляется в самопроизвольном образовании агрегатов капелек с последующим слиянием (коалесценцией) отдельных капелек друг с другом. Это приводит к полному разрушению эмульсии и разделу ее на два слоя – жидкость дисперсной фазы и жидкость дисперсионной среды.

Агрегативную устойчивость эмульсий характеризуют либо скоростью ее расслаивания, либо продолжительностью существования (время жизни) отдельных капелек в контакте друг с другом или с межфазной поверхностью.

На агрегативную устойчивость эмульсий сильнее всего влияют природа и содержание в системе эмульгатора. Эмульгатор, адсорбируясь на межфазной границе, понижает межфазное поверхностное натяжение и в отдельных случаях может приводить даже к образованию равновесных коллоидных систем. Другое объяснение заключается в том, что при наличии стабилизатора на границе раздела фаз между капельками возникают силы отталкивания (энергетический барьер).

Повышение концентрации эмульгатора в системе способствует устойчивости эмульсии.

Природа эмульгатора определяет не только устойчивость, но и тип эмульсии. Опыт показывает, что гидрофильные эмульгаторы, лучше растворимые в воде, чем в углеводородах, способствуют образованию эмульсий типа м/в, а гидрофобные эмульгаторы, лучше растворимые в углеводородах, – эмульсий типа в/м (правило Банкрофта). Это объяснимо, так как эмульгатор препятствует слипанию, или коалесценции, капелек только тогда, когда он находится у поверхности с наружной стороны капелек, т.е. лучше растворяется в дисперсионной среде.

В качестве эмульгаторов могут применяться самые различные по природе вещества: поверхностно-активные вещества, молекулы которых содержат ионогенные полярные группы, неионогенные ПАВ, высокомолекулярные соединения (ВМС). Эмульгирующей способностью обладают даже порошки.

Эффективность эмульгатора характеризуется специальной величиной – гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ). Если число ГЛБ лежит в пределах 3–6, образуются эмульсии типа в/м. Эмульгаторы с числом ГЛБ 8–13 дают эмульсию типа м/в. Изменяя природу эмульгатора и его концентрацию, можно добиться обращения фаз эмульсии.

Стабилизирующее действие мыл и мылоподобных веществ на эмульсии типа м/в объясняется несколькими факторами устойчивости. Первый фактор – электрический заряд, возникший на поверхности капелек эмульсий, стабилизированных ионогенными мылами при адсорбции органических ионов мыла. В результате образуется двойной электрический слой, аналогичный тому, который существует на поверхности частиц типичных гидрофобных зольей. Двойной электрический слой и обуславливает устойчивость эмульсий. Поэтому эмульсии м/в характеризуются свойствами, присущими типичным гидрозольям, т.е. для них соблюдается правило Шульце-Гарди, возможность перезарядки частиц эмульсий с помощью поливалентных ионов и т.д.

Чтобы происходила адсорбция органического иона, он должен хорошо адсорбироваться дисперсной фазой, т.е. иметь достаточно длинную углеводородную цепь. Поэтому эмульсии типа м/в могут быть стабилизированы только сравнительно высокомолекулярными мылами (щелочными солями лауриновой и более высокомолекулярных жирных кислот).

Второй фактор устойчивости концентрированных эмульсий типа м/в заключается в образовании на поверхности их капелек структурированных гелеобразных слоев эмульгатора, обладающих высокой структурной вязкостью и прочностью при одновременной гидратированности.

Устойчивость эмульсий типа в/м, стабилизированных мылами с поливалентным катионом, ранее объяснялась наличием на поверхности капелек эмульсии структурно-механического барьера. В последние годы было показано, что даже в неполярных средах может происходить некоторая диссоциация молекул эмульгатора. Соли поливалентных металлов и органических кислот в углеводородных средах обычно имеют константы диссоциации порядка 10^{-8} , следовательно, если, например, концентрация такой соли в бензоле равна 10 ммоль/л, то концентрация ионов в растворе будет иметь значение порядка 10^{-14} . При таких условиях двойной электрический слой будет очень диффузным, его толщина составит несколько микрометров. Емкость двойного слоя в неполярной жидкости весьма невелика и нужен очень небольшой заряд для того чтобы обусловить значительный поверхностный потенциал. Таким образом, электростатические силы отталкивания могут играть существенную роль и в устойчивости обратных эмульсий, особенно не очень концентрированных.

Третий фактор, который обуславливает устойчивость эмульсий второго рода, стабилизированных мылами с поливалентными катионами, сводится к адсорбции на поверхности капелек воды полярных концов достаточно длинных и гибких углеводородных участков молекул мыла, растворенных во внешней неполярной фазе эмульсии и способных совершать микроброуновское движение. Устойчивость определяется тепловым движением и взаимным отталкиванием углеводородных радикалов, т. е. фактором, носящим энтропийный характер.

Эмульгирующее действие как ионогенных, так и неионогенных ПАВ тем эффективнее, чем лучше сбалансированы полярные и неполярные части молекулы эмульгатора между обеими фазами эмульсии. Дифильная молекула хорошего эмульгатора должна обладать сродством как к полярным, так и к неполярным средам, только в этом случае она будет находиться на межфазной поверхности. Сбалансированность молекул эмульгатора определяется длиной углеводородной цепи и сродством ионогенной или полярной группы к воде (рис. 8.2).

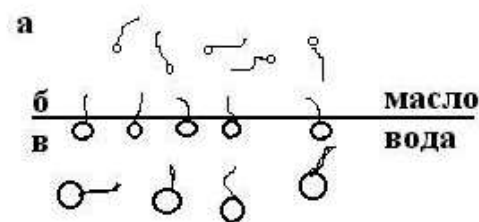


Рис. 8.2. Поведение различно сбалансированных дифильных молекул эмульгатора: а – молекулы с преобладающей неполярной частью; б – хорошо сбалансированные молекулы; в – молекулы с преобладающей полярной частью

Именно хорошей сбалансированностью объясняется наилучшее стабилизирующее действие мыл, содержащих в углеводородной цепочке от 12 до 18 атомов углерода. Сбалансированностью молекул эмульгатора объясняется и род эмульсий, которые получают с применением этого эмульгатора. Эмульгаторы с превалирующим действием в молекуле полярной группы над неполярной и которые лучше растворяются в воде, образуют эмульсии первого рода (м/в). Эмульгаторы, у которых действие неполярной группы молекулы преобладает над действием полярной и которые лучше растворяются в углеводородах, способствуют образованию эмульсий второго рода (в/м).

Итак, несомненным и вполне однозначным является факт стабилизации прямых эмульсий (м/в) гидрофильными веществами, обратных (в/м) – гидрофобными. Дисперсионной средой эмульсии становится жидкость, лучше взаимодействующая с эмульгатором.

Уже давно известно, что хорошей стабилизирующей способностью обладают не только ПАВ, но и тонкоизмельченные порошки, например, глина, мел, сажа, гипс и др. При встряхивании полярной жидкости в неполярной в присутствии твердого эмульгатора его крупинки прилипают к межфазной поверхности, причем большая часть поверхности частиц эмульгатора находится в той жидкости, которая их лучше смачивает. На капельках образуется как бы «броня», предотвращающая их коалесценцию. Если твердый эмульгатор лучше смачивается водой (например, каолин), такая броня возникает со стороны водной фазы, при этом образуется эмульсия типа м/в. Если же твердый эмульгатор лучше смачивается неполярным углеводородом (например, сажа), то образуется эмульсия типа в/м (рис. 8.3) В случаях I а и II б крупинки твердого эмульгатора находятся с наружной стороны капель и эмульсии устойчивы. В случаях I б и II а крупинки твердого эмульгатора находились бы у межфазной поверхности с внутренней стороны капель, в результате чего образование таких эмульсий невозможно.

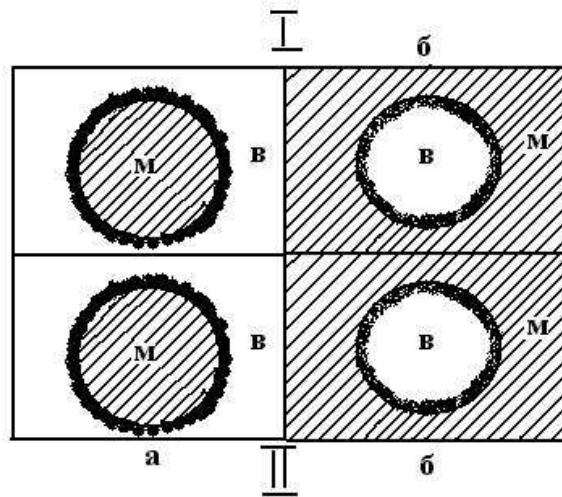


Рис. 8.3. Модель эмульгирующего действия порошковых эмульгаторов: I – гидрофильный эмульгатор (каолин); II – гидрофобный эмульгатор (сажа)

Методы получения и разрушения эмульсий. Эмульсии получают механическим диспергированием фазы в дисперсионной среде в присутствии соответствующего эмульгатора. Жидкости сильно перемешивают, встряхивают, подвергают вибрационному воздействию. Для этого используют специальные эмульсаторы, мешалки, коллоидные мельницы. Иногда полученные грубые эмульсии подвергают дополнительной гомогенизации в специальных гомогенизаторах разных конструкций. Например, при обработке в таких гомогенизаторах молока диаметр капелек понижается с 3 до 0,2 мкм, при этом значительно увеличивается седиментационная устойчивость, такое молоко расслаивается медленнее и дольше хранится.

На результат эмульгирования влияют не только природа примененного эмульгатора и вид механического воздействия, но и температура, количественное соотношение фаз и т.д. Таким образом, эмульгирование – сложный процесс и от технолога на производстве требуется много знаний и опыта.

Часто требуется не получить эмульсию, а предупредить ее образование или разрушить (диэмульгировать) уже полученную систему. Эмульсии типа м/в, полученные с применением ионогенных эмульгаторов, обычно разрушают с помощью коагуляции электролитами с поливалентными ионами.

Эмульсии, стабилизированные неионогенными стабилизаторами, разрушаются гораздо труднее. Эффективным способом разрушения таких эмульсий является нагревание, введение в систему ПАВ, вытесняющего из адсорбционного слоя эмульгатор, но не способного

стабилизировать эмульсию. Эмульсии можно также разрушать центрифугированием, фильтрацией, электрофорезом.

Обращение фаз эмульсий. При введении в эмульсию при интенсивном перемешивании большого количества ПАВ, являющегося стабилизатором эмульсий противоположного типа, первоначальная эмульсия может *обращаться*, т.е. дисперсная фаза становится дисперсионной средой, а дисперсионная среда – дисперсной фазой. Так, эмульсии типа м/в, стабилизированные олеатом натрия, могут быть превращены в эмульсию типа в/м путем введения в систему олеата кальция.

Обращение эмульсий может быть вызвано и длительным механическим воздействием. Так, сбивание сливок (м/в) ведет к получению масла (в/м).

Практическое значение эмульсий. К эмульсиям относятся молоко, сливки, майонез, яичный желток, латексы, битумные эмульсии, средства для опрыскивания растений, эмульсии воды в нефти и др. В фармацевтической промышленности многие лекарства применяются в виде эмульсий; в парфюмерной эмульсии – кремы.

Контрольные вопросы

1. Какими системы называются эмульсиями? Как они классифицируются?
2. Какие факторы агрегативной устойчивости эмульсии вы знаете?
3. Какие существуют типы эмульгаторов?
4. Как определить тип эмульсии?
5. Какие существуют методы разрушения эмульсии?
6. Перечислите области практического использования эмульсий.

Пены

Пены – высококонцентрированные грубодисперсные системы, в которых дисперсионная среда жидкость, а дисперсная фаза – газ.

Пузырьки газа в пенах имеют размеры порядка миллиметров (или см); они разделены тонкими жидкими пленками, которые обладают размером коллоидных частиц. Газовые пузырьки взаимно сдавливают друг друга, а сама пена приобретает ячеистую сотовую структуру.

Пены получают методами диспергирования: интенсивное встряхивание или перемешивание жидкости, продавливание газа через жидкость. Реже используют конденсационные методы.

Пены характеризуются следующими показателями:

1) пенистостью, т.е. отношением объема пены к объему жидкости в виде пленок;

2) дисперсностью (средним размером пузырьков и средней толщиной жидкостных пленок);

3) устойчивостью (определяется временем существования пен). Мера устойчивости определяется временем ее жизни, т.е. от момента образования до самопроизвольного разрушения.

Устойчивую пену можно получить только в присутствии стабилизатора – пенообразователя, от природы и концентрации которого зависит устойчивость пены. В качестве пенообразователей используют ПАВ с длинными углеводородными радикалами, которые, адсорбируясь на поверхности вода – воздух, образуют высокосвязную структурированную пленку, препятствующую стеканию жидкости.

С повышением температуры время жизни пены уменьшается, так как снижается адсорбция пенообразователя, и уменьшается вязкость. С увеличением вязкости устойчивость пены возрастает. Хорошие пенообразователи – вещества, способные давать прочные пленки. Если эти пленки отвердевают, то получают безгранично устойчивые твердые пены (хлеб, зефир, пенопласты и т.д.).

Увеличение испарения (если пенообразователь – летучий) и введение электролитов снижает время жизни пены.

Пены являются типичными лиофобными системами. Термодинамически они не устойчивы.

Основные свойства пены:

1) структурно-механические (предельное напряжение сдвига и вязкость);

2) оптические (рассеяние и поглощение света);

3) электрическая проводимость.

Пены имеют разнообразное применение. Их используют при обогащении полезных ископаемых флотацией, при стирке и мойке, тушении пожаров, в производстве высокопористых строительных и изоляционных материалов (пенобетон, пеностекло), в производстве пенопластов (поролон, пенополистирол, пенорезина, пенофенопласты и т.д.).

Пены обеспечивают оптимальный технологический процесс в виноделии и в кондитерском производстве.

Очень распространены пенообразующие системы в пищевой промышленности. Такие продукты, как хлеб и ряд кондитерских изделий, имеют структуры пены, и это определяет не только их вкусовые свойства, но и пищевую ценность. Для приготовления вспененных кондитерских изделий (пастила, зефир, суфле) в качестве пенообразователей применяют белок, иногда экстракт чая, метилцеллюлозу.

Иногда образование пены приводит к нежелательным последствиям. Например, она мешает при перегонке, выпаривании, перемешивании. Большой вред наносят пены, образующиеся в сточных водах, которые содержат пенообразователи. Эти пены покрывают поверхность водоемов и закрывают доступ кислороду, что делает невозможным развитие любых организмов.

Для разрушения пен используют пеногасители, которые, будучи более активными, вытесняют пенообразователи. Таковы спирты, эфиры, силиконовые масла и т.п. Разрушению пен способствуют и механические воздействия.

Контрольные вопросы

1. Какие системы называются пенами? Как они обозначаются?
2. Как классифицируются пены? Что называется кратностью пены?
3. Являются ли пены термодинамически устойчивыми системами?
4. В чем заключается седиментационная устойчивость пены?
5. Что понимается под агрегативной устойчивостью пены?
6. Какие вещества используют в качестве пенообразователя?
7. Какие вы знаете факторы устойчивости пены?
8. Как можно предотвратить образование пены в технологическом процессе?
9. Какие существуют методы разрушения пен?

Аэрозоли и их свойства

Коллоидные системы с газовой дисперсионной средой обычно называют аэрозолями, хотя часто их дисперсность ниже коллоидной, и поэтому правильнее их называть аэродисперсными системами. Их отличие от аэрозолей обусловлено разжиженностью и меньшей вяз-

костью дисперсионной газовой среды, поэтому броуновское движение интенсивнее, а седиментация частиц идет значительно быстрее.

Другое существенное отличие аэрозолей от лиозолей заключается в том, что в газовой среде не может происходить электролитическая диссоциация, и невозможно образование двойного электрического слоя из ионов вокруг частиц.

Классификация аэрозолей. По агрегатному состоянию аэрозоли делят на туманы – системы с жидкой дисперсионной средой и дымы – системы с твердыми частицами. К дымам следует отнести по этой классификации и пыли – системы с твердыми, но более крупными частицами.

Часто в практике «дым» означает аэродисперсную систему, возникающую при сгорании топлива и содержащую как твердые частицы сажи и золы, так и жидкие частицы продуктов перегонки топлива и капельки воды, образовавшиеся в результате конденсации водяного пара.

Дымы, в которых частицы дисперсной фазы адсорбировали значительное количество влаги из атмосферы, очевидно, являются одновременно и дымами, и туманами. Такие дымы часто образуются при большом содержании влаги в задымленной атмосфере над большими промышленными городами. Они называются часто английским термином «смог» [smog = smoke (дым) + fog (туман)].

По дисперсности аэрозоли с твердой дисперсной фазой разделяются на дымы с частицами от 10^{-9} до 10^{-5} м и на пыли, размер частиц которых больше 10^{-5} м. Туманы имеют довольно крупные капельки размером от 10^{-7} до 10^{-5} м.

По происхождению системы с газовой дисперсной средой разделяют на диспергационные и конденсационные аэрозоли. Диспергационные аэрозоли, образующиеся при измельчении твердых тел или распылении жидкостей, имеют довольно крупные частицы и полидисперсны. Аэрозоли, полученные методом конденсации из пересыщенных паров или в результате химической реакции, обычно являются высокодисперсными системами с более однородными по размеру частицами.

Размер и форма частиц. Ниже приведены размеры частиц (в м) некоторых типичных аэрозолей:

Туман (H ₂ O)	$5 \cdot 10^{-7}$
Слоистые облака	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
Дождевые облака	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$

H ₂ SO ₄ (туман)	1·10 ⁻³ – 1·10 ⁻⁵
ZnO (дым)	5·10 ⁻⁸
Табачный дым	1·10 ⁻⁷ – 1·10 ⁻⁶
Топочный дым	1·10 ⁻⁷ – 1·10 ⁻⁴
P ₂ O ₅ (дым)	5·10 ⁻⁶ – 1·10 ⁻⁶

Содержание в аэрозоле частиц различных радиусов зависит от происхождения аэрозоля и процессов, происходящих в аэрозоле после его получения (агрегация, коалесценция, изотермическая перегонка).

Форма частиц аэрозолей зависит от агрегатного состояния вещества дисперсной фазы. В туманах капельки жидкости шарообразны. В дымах они могут иметь самую разную форму, например, игольчатую, пластинчатую, звездообразную. В дымах частицы могут представлять собой и сложные агрегаты, тогда как в туманах столкновение капелек обычно приводит к коалесценции и образованию капель большого размера.

Оптические свойства. Оптические свойства аэрозолей подчиняются тем же законам, что и оптические свойства лиозолей. Но вследствие большой разницы в плотностях, а значит, и в показателях преломления дисперсной и газовой фаз, оптические свойства аэрозолей и прежде всего светорассеяние проявляются весьма ярко. Благодаря большому светорассеянию аэрозоли широко применяются для создания дымовых завес. Из всех дымов наибольшей способностью рассеивать и отражать свет обладает дым P₂O₅, его маскирующая способность обычно принимается за единицу. Вследствие сравнительно близких величин отражения и рассеяния света различной длины волны многие туманы и дымы кажутся белыми. Благодаря светорассеянию аэрозоли, находящиеся в верхних слоях атмосферы, уменьшают интенсивность солнечной радиации и влияют на климатические условия.

Молекулярно-кинетические свойства. Очень низкая вязкость и малая плотность газовой дисперсионной среды влияют на характер движения частиц в аэрозолях, их молекулярно-кинетические свойства. Достаточно крупные частицы аэрозолей под действием силы тяжести должны были бы осесть, однако благодаря конвекционным потокам воздуха они долго могут находиться во взвешенном состоянии, т.е. они обладают кинетической устойчивостью. Аэрозоли полностью лишены агрегативной устойчивости, и каждое прикосновение частиц друг к другу и к стенкам сосуда приводит к слипанию (коагуляции).

Так как число столкновений быстро растет с увеличением объемной концентрации аэрозоля, то их нельзя получить при очень высокой концентрации.

Весьма существенно учитывать одновременно идущие процессы диффузии и седиментации при исследовании аэрозоля, заключенного в небольшое пространство. Это особенно важно для понятия процесса фильтрации. Допустим, что аэрозоль заключен в сферическое пространство с радиусом R . При этом уменьшение численной концентрации аэрозоля может идти двумя путями:

1) частицы, находящиеся в броуновском движении, достигают стенок сосуда и прилипают к ним;

2) частицы седиментируют и оседают на дно сосуда.

Время τ , необходимое для того чтобы частица, находящаяся в центре сосуда и максимально удаленная от стенки, продиффундировала к ней, можно найти из формулы Эйнштейна-Смолуховского путем замены Δ^2 на R^2 :

$$\tau_d = \frac{R^2}{(2D)} = \frac{R^2 B}{(2kT)}. \quad (8.1)$$

Время τ_c , необходимое для седиментации максимально удаленной частицы на дно, определяется уравнением

$$\tau_c = \frac{2RB}{(mg)}, \quad (8.2)$$

где m – масса частицы; g – ускорение свободного падения (при этом принимается, что седиментация частицы происходит с постоянной скоростью $2R/\tau_c$).

Так, для малых частиц коэффициент сопротивления частицы $B = f/U$ (f – сила тяжести частицы, U – скорость движения частицы) пропорционален квадрату радиуса, а масса частиц пропорциональна кубу радиуса, то $\tau_d \sim r^2$, а $\tau_c \sim 1/r$. Отсюда следует, что средние значения τ_d и τ_c по-разному зависят от размера частиц. Если частицы малы, то диффузия происходит быстрее, чем седиментация, и разрушение аэрозоля идет за счет прилипания частиц к стенкам, а не оседания на дно. Если частицы крупные, то разрушение аэрозолей обусловлено в основном седиментацией.

Из изложенного следует, что из аэрозоля быстро исчезают как очень мелкие, так и очень крупные частицы, а частицы промежуточ-

ных размеров дольше пребывают в аэрозоле. Частицы, для которых $\tau_d = \tau_c$ обладают максимальной устойчивостью. Приравнивая уравнения (8.1) и (8.2), можно найти формулу для расчета массы частицы, дольше всего остающейся в аэрозоле:

$$m_0 = \frac{4kT}{(gR)}. \quad (8.3)$$

Все сказанное выше применительно при прохождении аэрозолей через пористые фильтрующие материалы.

Электрические свойства. Явления, связанные с электрическими свойствами, имеют очень большое практическое значение. Так, движение и оседание частиц аэрозолей оказываются причиной грозовых явлений, а также серьезных помех в работе управляющих и следящих устройств. Условия образования зародышей жидкой фазы весьма важны для метеорологии, искусственного дождевания, во всех технологических процессах, связанных с конденсацией паров.

Вокруг частиц в системах с газовой дисперсионной средой не могут возникать двойные электрические слои. Заряд на частицах аэрозолей является случайной величиной и может появиться в результате трения при их распылении; вследствие адсорбции на поверхности частиц ионов газов, образующихся под действием космических лучей, либо в результате образования и последующего нарушения контакта частиц друг с другом или с какой-нибудь поверхностью. Таким образом, частицы одинаковых размеров и одного состава могут иметь различные по величине (и даже по знаку) заряды, изменяющиеся во времени совершенно случайно. То есть у аэрозолей не существует строгой зависимости между дисперсностью и величиной заряда.

Однако заряд частицы аэрозоля тем больше, чем больше ее размеры. Экспериментально также установлено, что частицы аэрозолей металлов и их оксидов обычно несут отрицательный заряд, например, Fe_2O_3 , MgO , Zn , ZnO . Частицы аэрозолей неметаллов и их оксидов заряжены, как правило, положительно (SiO_2 , P_2O_5). Положительно заряжены частицы NaCl , угля, крахмала; частицы муки несут отрицательный заряд. Таким образом, в отличие от коллоидных систем, в которых заряд частицы определяется избирательной адсорбцией ионов, величину и знак заряда частиц аэрозолей заранее предвидеть нельзя.

Для оценки среднестатистического заряда частицы нужно рассмотреть флуктуацию, приводящую к образованию заряда отдельной частицы. Вероятность такой флуктуации, согласно Эйнштейну, описывается выражением

$$W \sim \exp\left(\frac{-A}{kT}\right), \quad (8.4)$$

где A – работа, необходимая для осуществления флуктуации (работа зарядки частицы против сил электростатического отталкивания); k – константа Больцмана.

Расчет по уравнению (8.4) показывает, что заряд частицы аэрозоля обычно очень мал и редко превышает элементарный электрический заряд (т.е. заряд электрона) более чем в 10 раз.

Заряд частиц обуславливает явления, происходящие в больших объемах аэрозоля, например, в облаках. Там происходит разделение частиц по размеру и, следовательно, по электрическому заряду из-за того, что частицы различных радиусов седиментируют с различной скоростью. В результате электронейтральность облака нарушается, в нем возникают мощные электрические поля и напряженность поля составляет 100 В/см. При этом нижняя часть облака приобретает отрицательный заряд, а верхняя – положительный. При значительной полидисперсности капелек облака, а также при конвекционных потоках, обусловленных ветром, в облаке может возникнуть напряженность поля больше, чем 300 В/см, что ведет к пробоем воздуха, т.е. молнии.

Агрегативная устойчивость. Электрический заряд частиц аэрозолей весьма невелик, а иногда практически равен нулю. Поэтому интересно знать, могут ли возникнуть на поверхности частиц аэрозоля молекулярные адсорбционные слои и способны ли такие слои поддерживать агрегативную устойчивость аэрозолей.

Поверхность твердых частиц аэрозоля может быть покрыта пленкой жидкости. У обычного дыма такая пленка может состоять из жидких продуктов перегонки топлива и конденсированной влаги, однако стабилизирующее действие таких пленок весьма сомнительно.

Таким образом, аэрозоли, обладая при высокой дисперсности достаточной седиментационной устойчивостью, обычно являются агрегативно неустойчивыми системами и в них всегда идет процесс коагуляции. Этим объясняется сравнительно небольшой срок жизни аэрозолей. Максимальную неустойчивость проявляют аэрозоли с

наиболее крупными и наиболее мелкими частицами. Первые системы неустойчивы из-за большой скорости оседания частиц, вторые – вследствие интенсивного броуновского движения, приводящего к столкновению частиц и образованию агрегатов.

Коагуляция аэрозолей, являющаяся, как правило, процессом быстрой коагуляции, протекает значительно быстрее, чем коагуляция лиозолей, из-за более интенсивного броуновского движения в системах с газовой дисперсионной средой. Скорость коагуляции сильно возрастает с увеличением численной концентрации аэрозоля. Поэтому как в природе, так и в производственных условиях аэрозоли весьма сильно разбавлены.

Разрушение аэрозолей ускоряется при наличии в них противоположно заряженных частиц. На скорость коагуляции аэрозоля влияют конвекционные потоки, механическое перемешивание, ультразвуковые колебания, поскольку все эти воздействия увеличивают вероятность столкновения частиц друг с другом.

Практическое значение аэрозолей. Аэрозоли имеют большое практическое значение в ряде отраслей промышленности. Иногда их специально получают, и они являются полезными, в других случаях они образуются самопроизвольно и часто нежелательны.

Очень широко применяют аэрозоли в сельском хозяйстве для борьбы с вредными насекомыми. Для опыления лесов и полей наиболее эффективны ядохимикаты в виде аэрозолей. С помощью аэрозолей защищают сады от внезапных заморозков. Дым, который образуется при горении костров, препятствует тепловому излучению поверхности земли и на какое-то время создает в саду более теплый микроклимат.

Жидкое топливо и большую часть твердого сжигают в топках в распыленном состоянии, т.е. в виде аэрозоля. В камеру сгорания дизелей топливо поступает в мелко распыленном состоянии. Чем сильнее распылено топливо и чем лучше оно перемешивается с воздухом, тем топливо сгорает более полно.

Различные поверхности окрашивают путем пневматического распыления красок и лака. Этот метод окраски более производительен, чем обычный, и обеспечивает равномерное покрытие высокого качества.

Аэрозоли широко применяются в медицине для введения лекарственных препаратов через дыхательные пути непосредственно в легкие, где они легко всасываются и быстро поступают в кровь.

Один из самых распространенных процессов в технике – это высушивание. В промышленности, в том числе и пищевой, проводят высушивание в распылительных сушилках. Подлежащая сушке жидкость, обычно представляющая собой раствор нелетучего компонента в летучем, распыляется до мельчайших капелек в сухом горячем воздухе. Благодаря большой удельной поверхности аэрозоля испарение идет очень интенсивно и сушка заканчивается за 15–20 секунд. Таким способом получают сухое молоко, кровь, альбумин.

Аэрозоль воды применяют для тушения горящей нефти, газа, керосина. Распыленная на мельчайшие капли вода подается под давлением в зону огня, при этом образуется большое количество водяного пара, препятствующего доступу кислорода воздуха. Это один из наиболее эффективных методов тушения пожаров.

Аэрозоли наносят вред экологии. В очень многих производствах вместе с дымом в воздух выбрасываются громадные количества веществ, которые загрязняют окрестности, уничтожают растительность и плохо влияют на здоровье людей. Особенно опасны аэрозоли для людей, работающих там, где возможно образование мельчайших твердых частиц. Даже химически инертные вещества в виде аэрозолей могут вызвать ряд легочных заболеваний.

Особое место среди аэрозолей занимают биоаэрозоли. Это микроорганизмы, вирусы, пыльца и споры растений, взвешенные в воздухе. Пыльца, выделяемая цветущими растениями, легко переносится потоками воздуха и, попадая в дыхательные пути, вызывает у некоторых людей заболевание – аллергию. Биоаэрозоли, особенно аэрозоли вирусов, способствуют распространению инфекционных заболеваний.

Пыли многих веществ, в том числе значительная часть пыли пищевых производств, образуют с воздухом взрывоопасные смеси. При взрыве выделяются тепло и большое количество газообразных продуктов сгорания. Для взрыва необходимы определенная концентрация пыли в воздухе и источник воспламенения (открытый огонь, искра, разряд статического электричества). Для предотвращения взрыва необходимо строго соблюдать противопожарные мероприятия.

Аэрозоли, образующиеся на ряде производств, могут вызвать потерю ценных продуктов, кроме того, они вредно влияют на здоровье людей. Поэтому перед выбросом в атмосферу воздух (дым) очищают от взвешенных в нем частиц, т.е. разрушают аэрозоли.

Существует много методов разрушения аэрозолей: инерционное осаждение, фильтрация, электростатическое осаждение и коагуляция. В зависимости от вида аэрозоля выбирают какой-либо из методов.

Инерционное осаждение проводят в устройствах, называемых циклонами, в которых поток воздуха с частицами пыли движется по спирали. При этом частицы отбрасываются на стенки и оседают на них. Циклоны применяются для разрушения грубых аэрозолей с крупными частицами.

Фильтрацией можно отделить мелкие частицы на тканевых или волокнистых фильтрах. Действие этих фильтров основано на механическом задержании частиц, не проходящих через поры. Поры легко забиваются, и поэтому такие фильтры используются для аэрозолей низкой концентрации. Разработаны фильтры из ультратонких волокон, способных отделять частицы размером 10^{-4} см.

Электроосаждение аэрозолей осуществляется на электрофильтрах. Воздух с частицами пыли проходит между двумя электродами с напряжением 25–100 кВ. В этих условиях возникает коронный разряд, и поток электронов ионизирует молекулы газа. Ионы газа адсорбируются частицами аэрозоля, сообщая им заряд, и частицы пыли оседают на аноде.

Коагуляция аэрозолей применяется для разрушения облаков и туманов. Ее осуществляют распылением в аэрозоль гигроскопических веществ (AgI , PbJ_2) или твердого диоксида углерода, частицы которых становятся центрами конденсации или кристаллизации. Коагуляцию аэрозолей можно вызвать воздействием на них ультразвука. Ультразвук ускоряет движение частиц аэрозоля и способствует соединению их в крупные агрегаты, которые затем легко отделяются в циклонах.

Контрольные вопросы

1. Какие системы называют аэрозолями, как они обозначаются?
2. По каким признакам и как классифицируют аэрозоли?
3. На какие группы делятся методы получения аэрозолей?
4. Какими основными факторами определяются свойства аэрозолей?
5. В чем сходство и различие оптических свойств аэрозолей и лиозолей?

6. В чем отличие электрических свойств аэрозолей и лиозолей?
7. Какие факторы способствуют коагуляции аэрозолей?
8. Какими методами может осуществляться разрушение аэрозолей?

Порошки

К аэрозолям по свойствам близки порошки, которые можно рассматривать как аэрозоли, скоагулировавшие и образовавшие осадок (аэрогель). К порошкам относятся также грубодисперсные системы, которые вследствие большого размера частиц седиментационно неустойчивы. К типичным порошкам относятся мука, сахарная пудра, какао, крахмал, мел, сажа и др.

Важной характеристикой порошков является их дисперсность. Так, яркость краски и кроющая способность пигментов, усиливающее действие наполнителей, вкусовые свойства порошков сильно зависят от их дисперсности. Поэтому существует много способов определения размера частиц порошков микроскопически, методом седиментации и с помощью ситового анализа.

Наиболее характерные свойства порошков – способность к течению и распылению, флуидизации и гранулированию. В основе переноса (течения) песка и почвы ветром, сыпучих материалов пневматическим транспортом лежит движение малых частиц на поверхности слоя, состоящего из тех же частиц. Это движение может осуществляться тремя способами:

- 1) частицы перекатываются по поверхности;
- 2) частицы передвигаются «прыжками»;
- 3) частицы переносятся в состоянии аэрозоля.

Раз начавшись, унос песка или почвы ветром распространяется на большие расстояния, процесс этот имеет цепной характер. Начинается процесс на небольших возвышениях под действием вихрей или случайных причин. Эффективность даже небольших препятствий в борьбе против ветровой эрозии объясняется тем, что частицы почвы не могут перепрыгнуть через препятствия и процесс приостанавливается.

Другая характерная особенность порошков – флуктуация, т.е. переход в состояние, подобное жидкому (псевдожидкое). Если через слой порошка, находящегося в цилиндрическом сосуде, подавать снизу с постоянно возрастающей скоростью какой-нибудь газ, то при малых скоростях течения частицы порошка остаются неподвижными, а высота слоя и коэффициент заполнения пространства – постоянны-

ми. Когда градиент давления газа сравнивается с градиентом гидростатического давления порошка, равнодействующая всех сил, действующая на частицу, станет равной нулю и при дальнейшем повышении скорости течения среды слой начнет расширяться, структура порошка становится более рыхлой. После расширения слоя порошка до определенного размера (5–20% от начального объема) частицы начинают двигаться, и газ начинает барботировать, как через жидкость. В этом состоянии порошок напоминает кипящую жидкость, отчего и получил название «кипящего слоя». Порошки в псевдожидком состоянии благодаря своей текучести легко перемещаются по наклонной плоскости, что используется в промышленных транспортных желобах.

В заключение рассмотрим процесс сухого гранулирования. В результате не слишком сильных механических воздействий многие порошки могут быть переведены в гранулы – крупные агрегаты обычно сферической формы, распыляющиеся в порошок при сравнительно легком надавливании.

Порошки можно гранулировать встряхиванием на вибрирующих плоскостях и под действием ультразвука. Гранулирование идет эффективней при введении в порошок «зародышей». При обкатывании порошок налипает на зародыши, и образуются сферические гранулы. Здесь имеется формальная аналогия с образованием коллоидных систем методом конденсации с введением в систему зародышей.

Метод сухого гранулирования с применением неинтенсивных механических воздействий не следует путать с брикетированием, когда используется связующая среда.

Порошки неустойчивы по отношению к агрегации и седиментации. Это объясняется тем, что газообразная среда не может взаимодействовать с дисперсной фазой в такой степени, чтобы поверхностная энергия снижалась до необходимых значений. Малая плотность газов ограничивает возможности регулирования также седиментационной устойчивости.

Область распространения порошков необъятна. Многие продукты пищевых производств выпускаются в виде порошков: мука, крахмал, сахарный песок, сахарная пудра, специи, молотые кофе и какао, сухое молоко и сливки, различные крупы и др. Некоторые пищевые продукты выпускаются в виде гранул и таблеток, например, гранулированные чай и кофе.

Многие виды пищевого сырья в технологических процессах используются в виде порошков: мука, крахмал, сухое молоко и сухие сливки, сахарная пудра, какао-порошок, поваренная соль, размолотые пряности, горчица и др. Качество получаемых продуктов во многом зависит от степени дисперсности используемого порошка и его предварительной подготовки. Так, своеобразная нежность шоколадных изделий определяется степенью размола какао-порошка. Для получения высококачественного шоколада исходный какао-порошок должен содержать частицы размером не более 10–16 мкм.

Для образования теста нормальной консистенции мука должна обладать определенной влагопоглощательной способностью, которая возрастает с увеличением тонкости помола. Кроме того, мука подвергается предварительной подготовке. Ее выдерживают в темном помещении при температуре не ниже 12°C, а затем просеивают. При этом мука освобождается от посторонних частиц и аэрируется, что оказывает благоприятное влияние на процессы брожения. Кроме того, при просеивании разрушаются комки, образующиеся при хранении муки за счет слипания частиц. И в домашних условиях при приготовлении теста рекомендуется предварительно просеивать муку. Если вместо муки используется манная крупа, которую получают в результате гораздо более грубого помола пшеницы, то технология приготовления теста (манника) изменяется, она включает в себя стадию предварительного набухания крупы.

Контрольные вопросы

1. Какие дисперсные системы называются порошками, по каким признакам они классифицируются?
2. Какие методы получения порошков вам известны? Какие химические реакции лежат в основе конденсационного метода?
3. Что называется когезией? Может ли когезия определять насыпную массу порошка?
4. Перечислите характерные свойства порошков.
5. От чего зависит распыляемость порошка?
6. Что называется флуидизацией? Какими способами создают псевдооживленные системы?
7. Перечислите важнейшие методы гранулирования.
8. Какие факторы влияют на слеживание порошка? Как можно бороться со слеживанием?

9. КОЛЛОИДНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Растворы ВМС и некоторые коллоидные системы способны при определенных условиях терять текучесть и превращаться в гель или в студень.

Если гели образуются твердыми коллоидными частицами типа H_2SiO_3 , то они называются хрупкими гелями. Если пространственная сетка образована макромолекулами ВМС, гели называются эластичными или студнями. Хрупкие гели имеют двухфазную гетерогенную структуру, а эластичные гели (студни) представляют собой гомогенную систему.

Гели играют важную роль в практической деятельности человека и в биологических процессах. Значение гелей велико в процессах почвообразования и жизни почвы, так как в почве коллоиды находятся преимущественно в состоянии геля. К гелям относятся различные пористые и ионообменные адсорбенты, такие минералы, как опал и агат, ультрафильтры, искусственные мембраны, волокна мышечных тканей, кожа, хрящи, клеточные оболочки эритроцитов и различные мембраны в организмах. Основным содержанием любой живой клетки является протоплазма, которую можно рассматривать как весьма подвижный студень, построенный в основном из молекул белка. В промышленности получают такие студни, как каучук, желатин, твердое мыло. Студнями являются многие пищевые продукты: хлеб, мясо, джем, желе, мармелад, кисель, сыр, творог, простокваша и др.

Студни – такие системы, в которых частицы дисперсной фазы связаны между собой в сетчатый каркас, а дисперсная среда заключена в промежутках между ними. Таким образом, это структурирование системы со свойствами эластичных твердых тел.

Студни могут быть получены двумя способами: методом застудневания растворов полимеров или золь и методом набухания высокомолекулярных веществ в жидкостях.

Процесс перехода растворов полимеров золь в студень связан с увеличением вязкости и замедлением броуновского движения и заключается в объединении частиц дисперсной фазы в форме сетки или ячеек и связывании при этом всего растворителя.

Процесс застудневания зависит от природы растворенных веществ, формы их частиц, концентрации, температуры, времени и примеси других веществ, особенно электролитов.

Способность застудневать характерна для растворов, состоящих из палочковидных и лентообразных по форме частиц. При наличии таких форм возникают крупноячеистые структуры, и могут поглощаться большие количества жидкости.

С повышением концентрации способность к застудневанию увеличивается, так как при этом уменьшается расстояние между частицами. Для каждого раствора при данной температуре существует некоторая предельная концентрация, ниже которой он не застудневает. Так, для желатина при комнатной температуре предельной концентрацией является 0,5%, для агар-агара – 0,2%.

Способность застудневать увеличивается при понижении температуры, так как при этом уменьшается подвижность частиц и облегчается процесс сцепления их.

Процесс застудневания даже при низкой температуре не происходит мгновенно и нередко требует продолжительного времени для формирования ячеистой объемной сетки. Время, необходимое для застудневания, называется периодом созревания.

Студни, полученные из растворов ВМС, при высушивании могут уменьшаться в объеме, уплотняться, но все же сохранять эластичность и способность снова набухать в жидкостях.

Таким образом, студни ВМС могут быть получены не только методом застудневания, но методом набухания.

Ограниченное набухание заканчивается образованием студня и не переходит в растворение.

В кулинарной практике для получения студней применяют комбинированный метод, объединяющий набухание сухих веществ и застудневание растворов. Например, сухие вещества крахмал, агар-агар и желатин, сначала набухая, дают студни, которые при повышении температуры плавятся и переходят в раствор, застудневающий при охлаждении.

Свойства студней

Студни характеризуются рядом свойств твердого тела. Они сохраняют форму, обладают упругими свойствами и эластичностью.

При нагревании студни переходят в вязкотекучее состояние. Этот процесс называется плавлением. Он обратим, так как при охлаждении раствор снова застудневает.

Многие студни способны разжижаться и переходить в растворы при механическом воздействии (встряхивании, перемешивании). Этот процесс обратим, так как в состоянии покоя через некоторое время

раствор застудневает. Свойство студней многократно изотермически разжижаться при механических воздействиях и застудневать в состоянии покоя называется тиксотропией.

Кроме свойств твердых тел студни обладают и свойствами жидкого тела, там могут протекать такие процессы, как диффузия, и химические реакции между веществами. Диффузия в студнях зависит от размеров диффундирующих частиц и концентрации вещества студня.

Диффузия имеет большое значение в таких производствах, как крашение и дубление, так как набухшее волокно и шкуры животных являются студнями. В пищевой промышленности наблюдается и диффузия соли, сахара в тесте, красителей и вкусовых веществ в желе и мармеладе.

Студни с течением времени «стареют». При старении на поверхности студня начинают появляться капельки жидкости. Происходит разделение студня на две фазы. Это явление называется синерезисом. В процессе синерезиса структурная сетка студня стягивается и выжимает на себя значительную часть растворителя, что способствует уменьшению объема студня.

Процесс синерезиса у студней, образованных полимерами, обратим, иногда достаточно нагревания, чтобы студень вернуть в исходное состояние. Этим пользуются для освежения каш, пюре.

Чаще всего синерезис в быту и промышленности нежелателен. Это черствение хлеба, отмокание мармелада, желе, карамели, фруктовых джемов. Синерезис происходит при хранении мыла, клея и т.п.

Синерезис протекает в мышечных и костных тканях в процессе жизнедеятельности, вызывая изменения при старении организма. Мясо старых животных – намного плотнее, а кости – значительно тоньше, чем у молодых.

Примером положительного синерезиса может служить самопроизвольное отделение жидкости от творога в процессе созревания сыра при сыроварении.

Синерезису способствуют низкая температура, большое содержание полимера в растворе и длительный покой системы.

подавляющее большинство коллоидных растворов является гетерогенными, термодинамически неустойчивыми системами. Однако существуют системы, которые в одних условиях являются истинными растворами, а в других становятся золями, структурированными жидкостями или даже гелями. Такие системы обратимы и термодинамически равновесны. Для перехода из одного состояния в другое

необходимо изменить концентрацию раствора, температуру, рН или ввести электролит. Так можно получить гетерогенные системы, частицы которых представляют собой агрегаты, состоящие из множества молекул. Такие частицы, подобно электронейтральным частицам в лиофобных коллоидных системах, называют мицеллами. Однако в отличие от мицелл коллоидных систем они термодинамически стабильны и не изменяются до смещения равновесия, в котором находится система. Устойчивость мицелл характеризуется скоростью диссоциации, т.е. средним временем пребывания молекулы в мицелле.

К системам, в которых наблюдаются обратимые переходы подобного рода, относятся водные растворы многих поверхностно-активных веществ, например, мыл и мылоподобных веществ, а также растворы таннидов (дубильных веществ) и некоторых красителей. В этих растворах содержатся частицы, состоящие из большого числа молекул, и их можно отнести к лиофильным коллоидным системам (они обладают гетерогенностью и высокой дисперсностью), но в отличие от них эти системы термодинамически равновесны и агрегативно устойчивы. В дальнейшем все поверхностно-активные вещества, способные переходить в растворах из молекулярного состояния в коллоидное, будем называть коллоидными поверхностно-активными веществами или сокращенно коллоидные ПАВ.

Основные понятия и классификация коллоидных ПАВ

Коллоидные ПАВ характеризуются малой истинной растворимостью и способностью снижать поверхностное натяжение и межфазное натяжение. Однако наряду с этим при некоторой концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), в растворе начинают образовываться агрегаты молекул – мицеллы, вследствие чего общая растворимость ПАВ резко увеличивается, тогда как молекулярная растворимость остается неизменной и равной ККМ.

Для того чтобы поверхностно-активное вещество было способно образовывать мицеллы, оно должно удовлетворять двум требованиям:

- иметь достаточно большой углеводородный радикал, снижающий растворимость в воде;
- обладать достаточно сильной полярной группой, способствующей его растворимости.

Этим требованиям удовлетворяют не все ПАВ, например, для гомологического ряда алифатических спиртов мицеллообразование

не характерно. Для соединений с числом углеродных атомов меньше 7 мицеллобразованию мешает малая длина углеводородного радикала, а для более высоких гомологов – сравнительно низкая гидрофильность полярной группы.

Коллоидные ПАВ в соответствии с особенностями строения их молекул подразделяются на три основные группы: анионные, катионные, неионогенные.

Анионные ПАВ диссоциируют в воде, образуя отрицательно заряженные поверхностно-активные ионы. При адсорбции таких ПАВ из раствора на поверхности адсорбируются анионы, и поверхность приобретает отрицательный заряд. Важнейшими представителями этой группы коллоидных ПАВ являются обычные мыла и соли сульфокислот, в молекулярной цепи которых число углеродных атомов не меньше 10 и не больше 22. При большей длине углеводородной цепи мыла нерастворимы в воде. Для технических целей особое значение имеют натриевые мыла пальмитиновой, стеариновой и ненасыщенной олеиновой кислот. Это – пальмиат натрия $C_{15}H_{31}COONa$, стеарат натрия $C_{17}H_{35}COONa$ и олеат натрия $C_{17}H_{33}COONa$. Пример диссоциации олеата натрия:



Мыла с двух- и трехвалентным катионом (кальциевые, магниевые, алюминиевые и др.) нерастворимы в воде, но образуют коллоидные системы в углеводородных средах. Они используются в консистентных смазках на минеральном масле, а также для стабилизации эмульсий типа (в/м).

Моющим действием обладают не только соли жирных кислот, но и соли нафтеновых кислот, получаемых при очистке керосина и солярового масла.

К коллоидным ПАВ, содержащим в качестве активной группы сульфогруппу, относятся соли высокомолекулярных сульфокислот общего строения $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3M$ – алкиларилсульфонаты (где $M=Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}$). Сюда же относятся соли алкилзамещенных нафталинсульфокислот, например, натриевая соль изобутилнафталинсульфокислоты (некали).

Широко применяются в качестве ПАВ и алкилсульфаты – сульфозэфиры высших спиртов и их соли ($C_{17}H_{2n+1}-O-SO_3M$).

Сульфокислоты являются сильными кислотами. Они сами и их соли даже с многовалентными катионами достаточно хорошо раство-

римы в воде, образуют водные растворы со всеми характерными свойствами «мыльных» растворов. Это является важным преимуществом сульфомыл перед обычными мылами, так как позволяет использовать их в жесткой воде и даже в кислой среде.

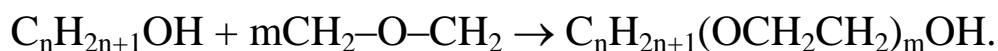
Катионные ПАВ диссоциируют в воде, образуя положительно заряженные поверхностно-активные ионы. Из растворов таких ПАВ поверхностью адсорбируются катионы, вследствие чего вода становится положительно заряженной. Катионные ПАВ токсичны и обычно используются в качестве бактерицидных и дезинфицирующих веществ.

Примером катионных ПАВ служат октадециламмонийхлорид ($C_{18}H_{37}NH_3Cl$); соли четырехзамещенных аммониевых оснований, например, цетилтриметиламмонийхлорид [$C_{16}H_{33}(CH_3)_3NCl$]; пиридиновые соединения, замещенные у атома азота, например, цетилпиридинийхлорид. Все эти вещества в воде распадаются на анионы Cl^- :



Одновременное присутствие в воде анионных и катионных ПАВ невозможно, так как в таком растворе из больших катиона и аниона образуется слабо диссоциирующая соль с большой молекулярной массой, практически нерастворимая в воде.

Неионогенные ПАВ (НПАВ). Молекулы неионогенных ПАВ не способны к диссоциации. Дифильные молекулы таких ПАВ состоят из длинной углеводородной цепочки с несколькими полярными, но неионогенными группами на конце, обуславливающими растворимость этих веществ. Такими группами являются гидроксильные или эфирные. Примером таких ПАВ являются соединения, получаемые при взаимодействии молекул высокомолекулярного спирта с несколькими молекулами окиси этилена:



Оксиэтиленовая цепь обладает некоторой гидрофильностью вследствие взаимодействия эфирного атома кислорода с молекулами воды, и продукты присоединения приобретают растворимость в воде.

Преимуществом оксиэтиленовых ПАВ является возможность при их синтезе регулировать гидрофильность не только путем изменения числа атомов углерода в гидрофобной цепи, но и числа оксиэтиленовых групп. Получаются вещества с заранее выбранными свойствами.

Другой особенностью этих веществ является то, что они не образуют соли и поэтому хорошо растворимы в жесткой воде.

В настоящее время известны уже многие сотни синтезированных коллоидных ПАВ. Важной характеристикой их молекул, имеющей решающее значение для поверхностных и объемных свойств, а значит, и для их применения, является соотношение двух противоположных групп молекул – гидрофильной и гидрофобной (липофильной), так называемый гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ). В настоящее время не существует строгой теории для расчета ГЛБ. В качестве первого приближения пользуются полуэмпирической системой, позволяющей количественно оценить и выразить в виде условных групповых чисел степень взаимодействия с водой отдельных групп, из которых состоит молекула ПАВ. Групповые числа гидрофильных групп положительны, а липофильных – отрицательны.

Числа ГЛБ различных ПАВ могут быть вычислены по специальным формулам как сумма групповых чисел или определены экспериментально. Чем больше баланс сдвинут в сторону гидрофильности, тем выше число ГЛБ. Число ГЛБ неионогенных ПАВ не превышает 20, для ионогенных ПАВ, например, олеата калия, оно равно 20, а для лаурилсульфата калия – 40. Числа ГЛБ определяют область применения ПАВ. Для эмульсий типа в/м значения ГЛБ должны изменяться от 3 до 6; для смачивателей – от 7 до 9; для моющих веществ – от 13 до 15, и для эмульсий типа м/в в зависимости от природы масла от 8 до 18. Система ГЛБ формальна, позволяет определить область применения ПАВ, не характеризуя его эффективность.

Контрольные вопросы

1. Перечислите методы получения суспензий. Как суспензии применяются в сельском хозяйстве?
2. В чем преимущества и недостатки применения пестицидных препаратов в виде аэрозолей?
3. Современные моющие средства как полукolloидные системы.
4. В каком случае растворы высокомолекулярных соединений являются истинными растворами?
5. В каких средах высокомолекулярные соединения образуют коллоидные растворы?
6. Что такое набухание? Укажите его виды.
7. Опишите процесс растворения высокомолекулярных соединений.
8. Что такое теплота набухания, от чего она зависит?
9. Что такое вязкость? Почему вязкость растворов полиэлектролитов зависит от рН среды?

10. Сравните явления высаливания и коагуляции. В чем сходство и различие этих явлений?

11. Почему в термодинамически устойчивых растворах высокомолекулярных соединений наблюдается коацервация? Какие факторы вызывают коацервацию? Каково значение коацервации в биологических процессах?

12. Опишите процесс образования растворов высокомолекулярных соединений. В чем сходство и различие между растворами ВМС и растворами низкомолекулярных соединений?

13. Что такое студень, гель? Приведите классификацию гелей.

14. Опишите особенности физико-химических свойств студней и гелей. Как протекают химические реакции в гелях?

15. Что представляют собой мембраны живых организмов с точки зрения коллоидной химии? Какова их биологическая роль?

16. Опишите явление синерезиса с точки зрения изменений в гелях. Каково его биологическое значение?

17. От каких факторов зависит высаливающее действие ионов? Что такое лиотропный ряд? Как производится разделение смеси белков в растворе на основе высаливания?

18. Опишите явления тиксотропии. Какие факторы влияют на тиксотропию?

Решение типовой задачи

1. В растворе имеется смесь белков – казеин, глиадин и глобулин с ИЭТ (изоэлектрическими точками), равными соответственно 4,6; 9,8; 5,4. К каким электродам будут двигаться молекулы аминокислот при электрофорезе в нейтральной среде? ($pH = 7$)

Решение. При величинах pH больше, чем величина ИЭТ состояние молекул, при котором число ионизированных кислотных групп равно числу ионизированных основных групп и, следовательно, средний суммарный заряд макромолекул равен нулю, молекула белка заряжена отрицательно, а при величинах pH меньше чем ИЭТ – положительно. Значит в нейтральной среде ($pH = 7$) будем иметь:

казеин	ИЭТ = 4,6 < 7	заряд +;
глобулин	ИЭТ = 5,4 < 7	заряд +;
глиадин	ИЭТ = 9,8 > 7	заряд –.

Таким образом, при электрофорезе казеин и глобулин будут двигаться к катоду, а глиадин – к аноду.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Правила работы в лаборатории

Работа в химической лаборатории требует ответственного и осведомленного поведения. В противном случае не исключена возможность аварий и несчастных случаев, для предотвращения которых необходимо соблюдать правила работы в лаборатории.

1. Перед каждой лабораторной работой необходимо внимательно ознакомиться с теоретическим материалом, используя методические разработки, конспекты лекций, учебники. Тогда лабораторные занятия будут полезными и продуктивными.

2. В химической лаборатории следует работать в халате. Запрещается находиться в лаборатории в верхней одежде, громко разговаривать, курить, принимать пищу, трогать приборы и установки, не относящиеся к данной работе.

3. Рабочее место необходимо содержать в чистоте, не загромождать посторонними предметами. Запрещается класть на рабочее место портфели, посторонние книги, свертки и т.д.

4. Не расходовать реактивов больше требуемого количества. Это дает экономию реактивов и времени. Выполняя работу, необходимо пользоваться реактивами только указанной концентрации.

5. Чтобы не спутать пипетки и пробирки со склянками с химическими реактивами, их следует немедленно возвращать на место после отбора требуемого количества реактивов. Если раствор взят в избытке и полностью не израсходован, запрещается выливать его обратно в склянку для предотвращения порчи реактивов.

6. Категорически запрещается проводить опыты, не предусмотренные программой.

7. По окончании работы необходимо вымыть химическую посуду, тщательно убрать рабочее место, выключить воду и электроприборы.

8. Необходимо аккуратно вести записи проведенных работ в лабораторном журнале. Если выполненный опыт не записан, не переходить к следующему. Не следует вести записи на отдельных листках, так как они могут потеряться, кроме того, это приводит к ненужной переписке. Рекомендуется следующая форма записи:

1. Дата выполнения и название лабораторной работы.
2. Номер опыта и его название. Уравнения реакций, расчеты, таблицы, графики.
3. Выводы.

Техника безопасности

1. Все опыты, связанные с применением или образованием ядовитых веществ, а также вредных паров и газов, разрешается проводить только в вытяжном шкафу с включенной вентиляцией. В случае прекращения работы вентиляционных установок опыты должны быть немедленно прекращены.

2. Запрещается проводить опыты со взрывоопасными и огнеопасными веществами. Опыты со спиртовыми растворами следует проводить вдали от огня и с малыми количествами (1–2 мл).

3. При нагревании и кипячении растворов в пробирке необходимо пользоваться держателями и следить за тем, чтобы отверстие пробирки не было обращено в сторону самого работающего или соседа по рабочему столу. Это особенно важно соблюдать при нагревании концентрированных растворов кислот и щелочей.

4. Во избежание попадания брызг в лицо или глаза не следует наклоняться над сосудом, в котором происходит нагрев или кипение жидкости. При необходимости определить запах выделяющегося пара или газа – не вдыхать их непосредственно из рабочего сосуда, а легким движением руки направить газы к себе и осторожно вдохнуть.

5. При разбавлении концентрированных кислот и щелочей следует небольшими порциями вливать кислоту и щелочь в воду, а не наоборот, непрерывно перемешивая раствор.

Оказание первой помощи

1. При воспламенении горючей жидкости на одежде работающего необходимо немедленно погасить пламя, завернув пострадавшего в асбестовое или шерстяное одеяло, которые должны находиться в лаборатории.

2. При ожогах концентрированными растворами кислот обожженное место промывают сильной струей воды в течение 2–3 минут, затем обрабатывают раствором с массовой долей соды 2–3%, после чего накладывают марлевую повязку, смоченную раствором перманганата калия с массовой долей 1–2%. При сильных ожогах после оказания первой помощи следует обратиться к врачу.

3. При ожогах концентрированными растворами щелочей обожженное место промывают большим количеством воды до тех пор пока кожа не перестанет казаться скользкой, затем раствором

борной или уксусной кислот с массовой долей 1–2%, после чего накладывают марлевую повязку, смоченную спиртовым раствором танина или раствором перманганата калия с массовой долей 1–2%.

4. При ожогах горячим металлом или стеклом обожженное место многократно смачивают раствором перманганата калия или спиртом, а затем смазывают мазью от ожогов.

5. При попадании кислоты, щелочи или других реактивов в глаза их следует промыть большим количеством воды и немедленно отправить пострадавшего к врачу.

6. При отравлении сероводородом, хлором, парами брома, оксида углерода (II) пострадавшего надо вывести на свежий воздух, а затем направить к врачу.

1. Поверхностные явления

Поверхностный слой жидкости по своим физико-химическим свойствам отличается от внутренних слоев. Каждая молекула внутри жидкости со всех сторон притягивается одинаковыми силами с соседними молекулами. В результате силы притяжения компенсируются, поэтому равнодействующая всех сил равна нулю. У молекул поверхностного слоя одна часть сферы действия межмолекулярных сил находится в жидкости, другая – в газовой фазе. Так как плотность газа меньше плотности жидкости, то силы притяжения молекул газа очень малы и ими можно пренебречь; равнодействующая всех сил притяжения будет направлена внутри жидкости перпендикулярно ее поверхности.

Таким образом, поверхностные молекулы жидкости всегда находятся под действием силы, стремящейся втянуть их внутрь и тем самым сократить поверхность жидкости. Этим объясняется и шарообразная форма капли жидкости (шар имеет минимальную поверхность), и идеально гладкая поверхность жидкости в широком сосуде.

При увеличении поверхности некоторое число молекул из внутренних областей жидкости переходит на поверхность. Этот процесс перехода молекул в поверхностный слой требует затраты работы. Работа, затраченная на увеличение площади поверхности жидкости, переходит в потенциальную энергию молекул поверхностного слоя – поверхностную энергию.

Поверхностное натяжение – поверхностная энергия, отнесенная к единице поверхности.

Лабораторная работа № 1

Определение поверхностного натяжения жидкостей

Цель: ознакомление с измерением поверхностного натяжения по методу счета капель.

Оборудование

Приборы: сталагмометр (или пипетка на 1–2 мл); штатив, кусок резиновой трубки.

Посуда: стакан на 50 мл.

Реактивы: этиловый спирт, глицерин.

Определение поверхностного натяжения методом счета капель. Для определения поверхностного натяжения жидкостей применяется прибор, называемый сталагмометром.

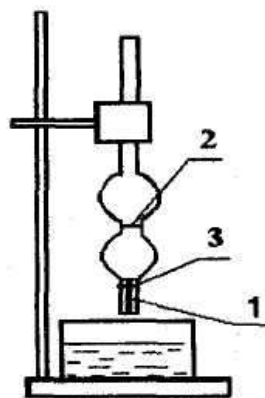


Схема сталагмометра:

1 – капилляр; 2 – верхняя метка; 3 – нижняя метка

Сталагмометр представляет собой стеклянную трубку с расширением в середине для определенного объема исследуемой жидкости. Нижняя часть сталагмометра заканчивается капилляром с отшлифованной поверхностью. Сверху и снизу расширения прибор имеет две метки: *a* и *b*.

Этот метод основан на определении веса капли, отрывающейся под действием силы тяжести от среза капилляра. В момент отрыва капли ее вес P уравнивается силами поверхностного натяжения, умноженными на длину окружности капилляра с радиусом r_0 :

$$P=2\pi r_0\sigma/k,$$

где k – поправочный коэффициент, учитывающий, что отрыв капле происходит по радиусу шейки капли, который меньше радиуса самой капли.

В этом методе есть сложности в определении формы и размера капли, отрывающейся от капилляра.

Можно определить поверхностное натяжение жидкости по счету капель.

Метод счета капель для определения поверхностного натяжения основан на зависимости между числом капель, получаемых из данного объема жидкости, и поверхностным натяжением. Жидкость вытекает из сталагмометра через капиллярное отверстие по каплям. Каждая капля отрывается от нижнего конца трубки только тогда, когда ее масса преодолет силу поверхностного натяжения, удерживающую каплю на конце трубки. Чем больше поверхностное натяжение, тем больше капля, следовательно, тем меньше капель получается из этого объема жидкости. Чем меньше поверхностное натяжение, тем больше капель получается из одного и того же объема жидкости. Зная число капель и плотность жидкостей, можно рассчитать поверхностное натяжение по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \frac{dn_0}{d_0 n}$$

где σ – поверхностное натяжение;

σ_0 – поверхностное натяжение воды;

d_0 – плотность воды и исследуемой жидкости;

d – количество капель воды и исследуемой жидкости.

Плотность воды и спиртов при 20°C

Плотность воды, кг/м ³	Плотность этилового спирта (абс.), кг/м ³	Плотность пропилового спирта, кг/м ³	Плотность бутилового спирта, кг/м ³	Плотность изоамилового спирта, кг/м ³

Ход работы

1. Укрепите сталагмометр вертикально, как показано на рисунке 1.

2. Промойте его дистиллированной водой. Под сталагмометр поставьте стаканчик с дистиллированной водой.

3. Через резиновую трубку, надетую на верхний конец сталагмометра, медленно засосите дистиллированную воду выше верхней метки (присутствие воздуха не допускается).

4. Дайте жидкости свободно стечь до верхней метки а. Когда мениск жидкости проходит верхнюю метку, начинайте отсчитывать капли. Как только мениск достигнет нижней метки б, отсчет капель прекратите.

5. Повторите опыт три раза и возьмите среднее число капель. Разница между отдельными отсчетами не должна превышать одну каплю. После определения числа капель воды таким же образом определите число капель исследуемых жидкостей. В качестве исследуемых жидкостей возьмите: этиловый спирт (C_2H_5OH), пропиловый (C_3H_7OH), бутиловый (C_4H_9OH) и изоамиловый ($C_5H_{14}OH$).

6. Зная число капель воды и число капель исследуемых жидкостей, вычислите поверхностное натяжение исследуемых жидкостей по приведенной выше формуле.

Значение поверхностного натяжения для воды σ см. ниже.

Температура, °С	0	+20	+40	+60	+80
Y, Н/м	$75,95 \cdot 10^3$	$72,75 \cdot 10^3$	$69,55 \cdot 10^3$	$66,18 \cdot 10^3$	$62,75 \cdot 10^3$

Результаты опыта оформите в таблицу.

Результаты определения поверхностного натяжения жидкостей

Вещество	Количество капель	Плотность, кг/м ³	Поверхностное натяжение σ , Н/м
1	2	3	4
Вода	1-е испытание n = 2-е испытание n = 3-е испытание n = Среднее n =		
Этиловый спирт	1-е испытание n = 2-е испытание n = 3-е испытание n = Среднее n =		

1	2	3	4
Пропиловый спирт	1-е испытание $n =$ 2-е испытание $n =$ 3-е испытание $n =$ Среднее $n =$		
Бутиловый спирт	1-е испытание $n =$ 2-е испытание $n =$ 3-е испытание $n =$ Среднее $n =$		
Изоамиловый спирт	1-е испытание $n =$ 2-е испытание $n =$ 3-е испытание $n =$ Среднее $n =$		

7. Постройте график зависимости поверхностного натяжения жидкости от числа СН групп в гомологическом ряду спиртов, отложив по оси абсцисс (X) количество СН₂ групп, а по оси ординат (Y) – поверхностное натяжение.

Контрольные вопросы

1. Почему капля жидкости стремится иметь форму шара?
2. Чем объясняется выпуклость и вогнутость мениска в капиллярных трубках?
3. Какая зависимость наблюдается между поверхностным натяжением и длиной углеродной цепи?
4. От каких факторов зависит поверхностное натяжение жидкостей?
5. Как изменяется поверхностное натяжение жидкости при увеличении температуры?
6. Как изменяется поверхностное натяжение растворителя в зависимости от природы растворенного вещества?

2. Очистка сточных вод методом адсорбции

Сорбционный метод очистки сточных вод основан на извлечении из воды растворенных в ней веществ поверхностью твердых тел. Этот процесс называется адсорбцией. *Адсорбция* – самопроизвольное изменение концентрации компонента в поверхностном слое по срав-

нению с его концентрацией в объеме фазы. Более плотную фазу (определяющую форму поверхности) принято называть *адсорбентом*, вещество, молекулы которого могут адсорбироваться – *адсорбтивом*, уже адсорбированное вещество – *адсорбатом*.

Молекулярная адсорбция – адсорбция из растворов неэлектролитов или слабых электролитов. В этом случае растворенные вещества адсорбируются на поверхности твердого тела в виде молекул. Адсорбцию растворенного вещества на твердом адсорбенте α изучают, измеряя молярную концентрацию раствора до контакта с адсорбентом (c_0) и после наступления адсорбционного равновесия (c_s):

$$\alpha = \frac{(c_0 - c_s) \cdot V}{m} \text{ моль/г,}$$

где α – количество адсорбированного вещества, приходящегося на 1 г адсорбента; m – масса адсорбента, г; V – объем раствора, из которого идет адсорбция, дм^3 .

Пористость и физическое состояние адсорбента сильно влияют на его адсорбционные свойства. Аморфные адсорбенты лучше адсорбируют, чем кристаллические, что обусловлено наличием пор. У непористого адсорбента поверхность невелика и составляет 1–10 $\text{м}^2/\text{г}$.

Обычно используют пористые высокодисперсные адсорбенты, которые готовят в виде гранул или таблеток. К числу наиболее распространенных пористых адсорбентов относятся активные угли (их получают из каменного угля, торфа, дерева, животных костей, ореховых косточек и др.), силикагель, алюмогель, алюмосиликагель. У активных углей удельная поверхность равна 300–1000 $\text{м}^2/\text{г}$. Силикагель – гидратированный диоксид кремния, приготовленный в виде пористого тела. Удельная поверхность силикагеля – 400–500 $\text{м}^2/\text{г}$.

Другой адсорбент – цеолит получил свое название за способность эффективно поглощать воду. Цеолиты представляют собой природные и синтетические алюмосиликаты, имеющие трубчатые полости строго определенного диаметра для каждого класса (молекулярные сита).

Важнейшей характеристикой адсорбента является его активность, которая характеризуется количеством адсорбированного вещества на единицу объема или массы адсорбента. Процесс адсорбции может осуществляться в статических условиях, когда частицы жидкости (адсорбтива) не перемещаются относительно частиц адсорбента,

и в динамических условиях, при которых частицы жидкости перемещаются относительно адсорбента.

Лабораторная работа № 2

Цель: ознакомление с очисткой сточных вод методом адсорбции.

Оборудование

Приборы: стеклянная колонка, бюретка, пипетка.

Посуда: конические колбы 5 штук, делительная воронка, мерный цилиндр.

Реактивы: активированный уголь (марки БАУ), щелочь, муравьиная (уксусная) кислоты.

Опыт 1. Очистка сточных вод методом адсорбции в стационарных условиях

В пять конических колб емкостью 250 мл поместите 5 г активированного угля (марки БАУ). Сюда же налейте 100 мл сточных вод, содержащих муравьиную (уксусную) кислоту, колбы непрерывно перемешивайте. Содержимое 1–4 колб отфильтруйте, спустя τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_4 минут соответственно. В каждом фильтрате определите содержание муравьиной (уксусной) кислоты методом титрования 0,1 н. раствором гидроксида натрия (NaOH) в присутствии фенолфталеина.

Параллельно рабочим проведите холостые опыты. Для этого в колбы налейте по 100 мл сточной воды и титруйте 0,1 н. раствором NaOH как и в рабочей пробе.

Количество муравьиной (уксусной) кислоты, адсорбированной активированным углем, рассчитайте по формуле

$$C = \frac{(a-b) \cdot M_{\text{экв}} \cdot 0,1}{1000},$$

где a – объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедшего на титрование холостого опыта, мл; b – объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедшего на титрование рабочей пробы, мл; $M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалента муравьиной (46 г/моль) или уксусной (60 г/моль) кислоты; 0,1 – нормальная (эквивалентная) концентрация NaOH.

На основании полученных данных рассчитайте активность адсорбента (А) для $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ по формуле

$$A = \frac{G_n}{G} \text{ г/г,}$$

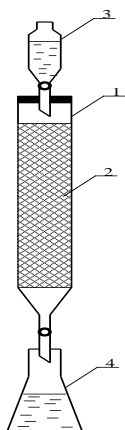
где G_n – количество муравьиной (уксусной) кислоты, адсорбированной активным углем за время τ_n , г; G – навеска адсорбента (активированного угля), г.

Полученные результаты занесите в таблицу.

Результаты эксперимента по очистке сточных вод методом адсорбции

Номер опыта	τ , мин	G_n , г	A_n , г/г

Опыт 2. Очистка сточных вод методом адсорбции в динамических условиях



Лабораторная установка для очистки сточных вод методом адсорбции:

- 1 – колонка;*
- 2 – активированный уголь;*
- 3 – делительная воронка для сточной воды;*
- 4 – приемник*

Стеклянную колонку наполните 5 г активированного угля (марки БАУ). Через колонку пропустите 100 мл сточной воды, содержащей муравьиную (уксусную) кислоту и заметьте время элюирования (пропускания) τ . Скорость элюирования – примерно 15 мл/мин. По окончании элюирования замерьте объем очищенной сточной воды (V) оттитруйте и рассчитайте количество муравьиной (уксусной) кислоты, адсорбированной активированным углем, и активность адсорбента по формулам, указанным в опыте 1.

Контрольные вопросы

1. Какое явление называется адсорбцией?
2. Что называется адсорбентом, адсорбтивом, адсорбатом?
3. В чем заключается метод очистки сточных вод путем адсорбции?
4. Что влияет на адсорбционные свойства адсорбента?
5. Что используют в качестве адсорбентов? Приведите примеры адсорбентов.
6. Какие существуют методы очистки сточных вод путем адсорбции?
7. Как рассчитать количество кислоты, адсорбированной активированным углем?

3. Хроматографические методы анализа

Хроматографический анализ находит широкое применение во многих областях науки и техники. Он пригоден для анализа жидких и газообразных смесей веществ, в том числе близких по составу и свойствам. С его помощью были разделены и идентифицированы многие природные соединения животного и растительного происхождения, редкоземельные и трансурановые элементы.

Важнейшие сорбенты адсорбционной хроматографии: карбонат кальция, оксид алюминия, силикагель, активированный уголь, инсулин, сахара, крахмал, целлюлоза. В качестве растворителей используются пентан, гексан, петролейный эфир, бензин, бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорбензол, фенолы и т.д.

Распределительная хроматография на колонке основана на распределении вещества между двумя жидкими фазами, одна из которых стационарная, а другая – подвижная. Анализируемая смесь вносится в виде раствора в подвижном растворителе в колонку. Затем колонка промывается чистым растворителем. При этом скорость движения компонентов по колонке тем больше, чем ниже коэффициент распределения:

$$K_D = \frac{C_n}{C_n}$$

где C_n – молярная концентрация определяемого вещества в неподвижной фазе; C_n – молярная концентрация определяемого вещества в

подвижной фазе. Коэффициент распределения зависит от природы вещества и растворителя и температуры.

В бумажной хроматографии капля исследуемого вещества наносится на бумагу, и этот конец бумаги помещается в растворитель, который под действием капиллярных сил поднимается вверх. Когда растворитель подойдет к месту нанесения смеси веществ, происходит распределение отдельных компонентов между подвижной и неподвижной фазами, основанное на различии их коэффициентов распределения. При этом за счет многократного повторения акта распределения между двумя фазами образуются отдельные зоны (пятна) индивидуальных веществ. Перемещение полосы растворенного вещества описывается величиной отдельной зоны (пятна).

В качестве носителя используется специальная хроматографическая бумага. Основные растворители – спирты, простые эфиры, кетоны, эфиры органических кислот, органические основания, трибутилфосфат, хлороформ. Как правило, их насыщают водой, минеральными или органическими кислотами.

Лабораторная работа № 3

Цель: ознакомление с хроматографическими методами анализа.

Оборудование

Приборы: пластина Silufol, фильтровальная бумага, хроматографическая колонка, капиллярная пипетка.

Посуда: воронка, конические колбы, мерный цилиндр.

Реактивы: хлорид железа, нитрат серебра, хромат калия, смесь анионов первой и второй группы, индикаторы, оксид алюминия, азотная кислота, карбонат кальция, растворитель (бензол + 10 %-й спирт).

Опыт 1. Разделение и идентификация неорганических ионов методом круговой бумажной хроматографии

Разделение смесей анионов и их идентификация проводятся на фильтровальной бумаге, обработанной специальными реагентами, которые представлены в таблице.

Бумагу типа I пропитывают непосредственно перед выполнением анализа 3,5%-м раствором хлорида железа (III), бумагу типа II пропитывают 1%-м раствором нитрата серебра с добавлением 3%-го раствора хромата калия. Бумаги высушивают на воздухе.

Характерные реакции на анионы

Тип бумаги	Анионы	Характеристика зоны	Реакция
I	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Темно-синее пятно в центре	$4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
	I^-	Синее кольцо после проявления крахмалом	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
	SCN^-	Красно-бурое кольцо на периферии	$\text{Fe}^{3+} + n\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$
II	S^{2-} I^- Br^-	Черное пятно в центре	$2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$
		Желтое кольцо	$\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI}$
		Бледно-сиреневое кольцо на периферии после высыхания	$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}$

Получите у преподавателя смесь анионов первой и второй группы и проведите их разделение на бумагах соответствующего типа. Для получения хроматограммы каплю исследуемого раствора нанесите капиллярной пипеткой в центр реактивной бумаги. После распространения на ней раствора в радиальном направлении промойте эту хроматограмму 5–6 каплями воды. Каждую новую каплю воды наносите после высыхания предыдущей. Проявление хроматограммы производят опрыскиванием промытой хроматограммы раствором реактива-проявителя.

Опыт 2. Разделение и идентификация кислотно-основных индикаторов методом тонкослойной хроматографии

Для знакомства с методом тонкослойной хроматографии предлагается провести разделение и идентификацию на пластине Silufol кислотно-основных индикаторов.

Получите у преподавателя смесь индикаторов и индивидуальные индикаторы. На линию старта (1,5 см от края пластины) нанесите стеклянным капилляром растворы свидетелей и смесь. Хроматографирование проведите в камере с подвижным растворителем состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + 1,5\text{M NH}_4\text{OH}$ методом восходящей хроматографии до тех пор пока растворитель не поднимется на высоту 10–12 см. После этого пластинку достаньте, отметьте линию фронта растворителя и под-

сушите на воздухе. Рассчитайте значения R_f для свидетелей и компонентов анализируемой смеси. Результаты запишите в виде таблицы.

Опыт 3. Разделение ионов меди, железа и кобальта методом колоночной хроматографии

Хроматографическую колонку (стеклянная трубка длиной 20 см, диаметром 8 мм) заполните порошком оксида алюминия. Приготовьте раствор, состоящий из хлорида железа, сульфата меди и хлорида кобальта, для этого смешайте по 5 мл 1 н. растворов указанных солей в колбе и вылейте в капельную воронку, укрепленную в верхней части хроматографической колонки. Раствор из воронки должен поступать по одной капле в секунду. Определите по окраске образовавшихся зон распределение катионов по колонке. Измерьте расстояние между зонами, по которому можно судить об относительном разделении катионов на колонке. Пропустите через колонку 5%-й раствор азотной кислоты до полного вымывания адсорбированных катионов из колонки. Обратите внимание на окраску растворов указанных катионов до адсорбции на колонке и после вымывания из нее.

Опыт 4. Разделение хлорофилла листа на составные части

Хроматографическую колонку заполните порошком карбоната кальция, высушенным при температуре 150°C. Заполнение трубки адсорбентом произведите тщательно и равномерно. Для вытеснения пузырьков воздуха и лучшей упаковки адсорбента предварительно пропустите через колонку 50 мл бензола под тягой. Затем из капельной воронки через колонку пропустите раствор хлорофилла. Наблюдайте образование хроматограммы, состоящей из следующих зон:

- 1) бесцветная зона;
- 2) желтая, окрашенная ксантофилом β ;
- 3) темно-оливково-зеленая – хлорофиллином β ;
- 4) темно-сине-зеленая, окрашенная хлорофиллом α ;
- 5) желтая, ксантофил α_1 и α_2 ;
- 6) бесцветная;
- 7) оранжевая, ксантофил α .

Пропустите через колонку с хроматограммой 50 мл растворителя (бензол + 10% спирта). Наблюдайте последовательность вымывания составных частей хлорофилла.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность хроматографических методов анализа?
2. Классификация видов хроматографии.
3. Назовите разновидности молекулярной хроматографии. В чем сущность метода?
4. Что представляет собой распределительная хроматография на колонке? Основные характеристики метода: коэффициент распределения, величина смещения зоны на единицу объема подвижного растворителя.
5. Сущность метода бумажной хроматографии. Способы получения бумажных хроматограмм.
6. Ход анализа в тонкослойной хроматографии.
7. Назовите сорбенты и растворители адсорбционной хроматографии.

4. Получение коллоидных растворов

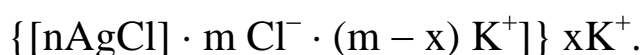
Коллоидные растворы состоят из дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Коллоидные растворы, у которых дисперсионной средой является жидкость, получили название золей. Коллоидные системы по размерам частиц дисперсной фазы занимают промежуточное положение между истинными растворами ($<10^{-7}$ м) и грубодисперсными системами ($>10^{-5}$ м). Поэтому коллоидные растворы получают либо из истинных растворов путем укрупнения частиц, либо из взвесей, путем дробления грубодисперсных частиц. Различают два основных метода: метод диспергирования и метод конденсации.

Для придания коллоидным частицам устойчивости против слипания (агрегативной устойчивости) необходимо создание на поверхности частиц защитных слоев: двойных ионных, сольватных и адсорбционно-сольватных, препятствующих слипанию частиц.

Пример:

Реакция $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} = \text{AgCl} + \text{KNO}_3$ при определенных условиях приводит к получению золя. При избытке хлорида калия на поверхности кристаллов хлорида серебра образуется ДЭС. Кристалл вместе с ДЭС называется *мицеллой*. Последнюю изображают в виде формулы. В нашем случае она имеет вид:



Здесь выражение в квадратных скобках представляет собой коллоидную частицу. Она состоит из кристалла или ядра $n \text{ AgCl}$, внутренней обкладки $m \text{ Cl}^-$, противоионов плотного слоя $(m - x)\text{K}^+$; $x\text{K}^+$ представляет собой диффузный слой мицеллы.

Мицелла электронейтральна, но коллоидная частица имеет заряд. Если заряды ионов внутренней и наружной обкладки неодинаковы, в формуле ставятся коэффициенты.

Лабораторная работа № 4

Цель: ознакомление и получение коллоидных систем.

Оборудование

Приборы: электрическая плитка.

Посуда: конические колбы на 100 мл, фарфоровая чашка, мерная колба, пробирки, фарфоровая ступка.

Реактивы: желатин, крахмал, уголь, мел, растительное масло, куриное яйцо, перманганат калия, хлорид железа, сульфат меди.

Опыт 1. Получение золь желатина из твердого коллоида

0,5 г желатина заливают 50 мл дистиллированной воды и нагревают на водяной бане 40–50°C до полного растворения набухшего желатина.

Опыт 2. Получение золь крахмала

0,5 г крахмала тщательно растирают в фарфоровой ступке, переносят в фарфоровую чашечку и перемешивают с 10 мл дистиллированной воды, после чего добавляют еще 90 мл воды. Затем при постоянном помешивании, доводят смесь до кипения. Получается 0,5%-я золь крахмала.

Записать наблюдения и указать, к какому типу коллоидов относятся золь желатина и золь крахмала.

Опыт 3. Получение золь личного альбумина

В мерную колбу вносят 10 г порошка личного альбумина или белок куриного яйца. Заливают белок 50 мл холодной дистиллированной воды и взбалтывают до полного растворения. Затем доливают в колбу воды до метки. Получается золь белка.

Опыт 4. Получение суспензии угля

Небольшое количество угля тщательно растирают в ступке в течение 5–10 минут. Затем заливают в образовавшийся порошок 5 мл дистиллированной воды и снова растирают. Получается суспензия угля.

Опыт 5. Получение и стабилизация суспензии мела в воде

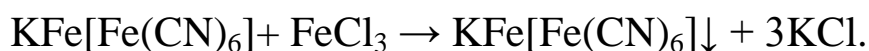
Налить в две пробирки дистиллированной воды до половины объема, в одну из них добавить 1 мл 0,5%-го раствора желатина. Затем внести в пробирки по 2 г мела и сильно взболтать.

Опыт 6. Получение и стабилизация эмульсии масла в воде

4–5 г буры растворяют при нагревании в 95 мл дистиллированной воды, добавляют в этот раствор 2–3 мл подсолнечного масла и сильно взбалтывают. Получается устойчивая эмульсия.

Опыт 7. Адсорбционная пептизация

Осадок труднорастворимого соединения гексацианоферрата (II) железа (III) (берлинской лазури) получается в ходе реакции при стехиометрическом соотношении реагентов по уравнению



На частицах осадка отсутствует ДЭС, так как в системе нет ионов, способных к избирательной адсорбции на частицах осадка и образованию ДЭС. Чтобы произошла пептизация, необходимо обработать осадок раствором электролита с ионом-пептизатором (в соответствии с правилом Фаянса-Панетта). Для этого можно взять раствор FeCl_3 (ион-пептизатор – Fe^{3+} или $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – (ион-пептизатор – $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$).

Каждый из указанных ионов может адсорбироваться на кристаллах осадка, достраивая их кристаллическую решетку.

1. Получить осадок $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из растворов $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и FeCl_3 , определенной концентрации (выдается преподавателем), рассчитав стехиометрическое соотношение реагирующих веществ.

2. Провести пептизацию растворами FeCl_3 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Отметить окраску полученных зелей и написать схемы мицелл. Конденсационные методы получения зелей.

Опыт 8. Получение золя оксида марганца (IV) в результате окислительно-восстановительной реакции

Налить в пробирку 1 мл раствора перманганата калия и добавить 10 капель воды, затем по каплям внести 0,5 мл 2%-го тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Записать наблюдения, составить уравнение реакции и схему мицеллы золя, учитывая, что стабилизатором является перманганат калия.

Опыт 9. Получение золя гидроксида железа (III) по реакции гидролиза

Наливают 1 мл 2%-го раствора хлорида железа FeCl_3 и 10 мл дистиллированной воды, взбалтывают смесь и доводят ее до кипения. Получается красно – бурый золь гидроксида железа. Мицелла гидроксида железа имеет строение: $\{\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n \text{FeO}^+(n-x)\text{Cl}^-\}_x^{2+} \text{Cl}^-$.

Написать уравнение гидролиза хлорида железа (III), учитывая, что при нагревании гидролиз идет до конца.

Указать цвет золя и схему мицеллы, считая стабилизатором хлорид железа (III).

Опыт 10. Получение золя гексацианоферрата меди (II) (реакция двойного обмена)

К 10 мл 0,01%-го раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ прибавляют 2–3 капли 1%-го раствора сульфата меди (II) CuSO_4 . Получается коричнево-красный золь гексацианоферрата(II) меди (II).

Написать уравнение реакции получения золя $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Указать схему мицеллы золя, учитывая, что ионным стабилизатором является сульфат меди (II). Отметить цвет золя.

Контрольные вопросы

1. Что такое дисперсная система? Дайте определения понятиям «дисперсная фаза», «дисперсионная среда», «степень дисперсности». Как классифицируют дисперсные системы? Приведите все способы.

2. Приведите классификацию дисперсных систем по степени дисперсности.

3. Приведите классификацию дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсной среды.

4. В чем сходство и различие растворов высокомолекулярных соединений и лиофобных коллоидов?

5. Дайте определение понятию «коллоидный раствор». Сравните свойства истинных и коллоидных растворов.

6. Кратко опишите основные методы получения коллоидных растворов.

7. Что такое химическая и физическая конденсация?

8. Какие условия должны соблюдаться при получении золя методом химической конденсации?

9. Представьте строение мицеллы лиофобного золя. Каковы причины существования двойного электрического слоя мицеллы?

10. Какие скачки потенциалов выделяют в мицелле? В каком соотношении друг с другом они находятся?

11. Опишите строение мицеллы золя кремниевой кислоты. Какое значение имеет этот золь для образования минеральных почвенных коллоидов?

12. Причины появления электрокинетических явлений.

13. Какие электрокинетические явления существуют в природе?

14. Физический смысл электрокинетического ξ -потенциала.

15. Формула для расчета электрокинетического потенциала и обработка экспериментальных данных.

16. Что такое электрофорез? Как связана величина ξ -потенциала со скоростью электрофореза?

17. Что такое электроосмос? От каких факторов зависит величина электроосмоса?

18. Какие электрокинетические явления обратны электрофорезу и электроосмосу, почему?

19. Практическое применение электрофореза.

5. Коагуляция гидрофобных золь. Устойчивость дисперсных систем

Под устойчивостью дисперсных систем принято понимать неизменность их основных свойств: 1) степени дисперсности (раздробленности); 2) равновесного распределения частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Таким образом можно утверждать, что в устойчивых дисперсных системах частицы дисперсной фазы не слипаются и не оседают (или не всплывают) под действием силы тяжести.

Способность системы к сохранению дисперсности и индивидуальности дисперсной фазы характеризует ее **агрегативную устойчи-**

вость. Потеря агрегативной устойчивости обусловлена слипанием частиц – **коагуляцией.**

Способность системы противодействовать оседанию (или всплыванию) частиц под действием силы тяжести характеризует ее **седиментационную устойчивость.**

Коагуляция коллоидных частиц приводит к образованию крупных агрегатов, которые под действием силы тяжести оседают (или всплывают), т.е. система теряет седиментационную устойчивость.

Образующиеся в результате коагуляции коагулянты представляют собой осадки (или сплывающие образования) различной структуры – плотные, творожистые, волокнистые, хлопьевидные или кристаллоподобные.

Слияние коллоидных капель жидкой фазы называют **коалесценцией.**

Лиофобные дисперсные системы – неравновесные, термодинамически неустойчивые системы. Коагуляция таких систем ведет к уменьшению свободной энергии Гиббса, следовательно, является самопроизвольным процессом.

Различают несколько факторов устойчивости лиофобных дисперсных систем.

Электростатический фактор обусловлен возникновением на поверхности частиц ДЭС.

Адсорбционно-сольватный фактор – за счет введения ПАВ.

Структурно-механический фактор – за счет упругости и механической прочности пленок, добавленных ПАВ или ВМС.

Одним из способов изменения агрегативной устойчивости дисперсных систем, особенно зелей, является введение электролитов.

Правила электролитической коагуляции

I. Правила Шульца-Гарди:

1. Коагулирующим действием обладает тот ион добавленного электролита, знак которого тот же, что и у противоиона мицеллы.

2. Чем больше заряд иона-коагулятора, тем меньше порог коагуляции (C_k).

II. Коагулирующая способность иона с одинаковым по величине зарядом тем больше, чем больше кристаллический радиус иона-коагулятора.

Лабораторная работа № 5

Цель: ознакомление с коагуляцией гидрофобных золей.

Оборудование

Приборы: электрическая плитка.

Посуда: 12 пробирок, конические колбы на 100 мл.

Реактивы: желатин, дистиллированная вода, хлорид натрия, сульфат натрия, гидроксид железа.

Для проведения работы необходимо предварительно получить золь гидроксида железа (III) используя реакцию гидролиза хлорида (III), для чего в колбу со 150 мл кипящей воды порциями прилить 15 мл 5%-го раствора хлорида железа (III) и продолжить кипячение 5–10 мин. До получения золя гидроксида железа (III) красновато-вишневого цвета.

Опыт 1. Определение влияния валентности иона коагулятора на коагуляцию

В три пробирки налить по 5 мл охлажденного золя. Затем из бюреток, заполненных электролитами, по каплям добавлять электролиты: в первую – 3 М NaCl. Во вторую – 0,05 М-Na₂SO₄, в третью – 0,005 N – K₃[Fe(CN)₆] до появления первых признаков коагуляции (мутность растворов). Наименование электролита, их концентрации и объемы, пошедшие на коагуляцию занести в таблицу.

Наименование электролита	Концентрация электролита	Объем электролита, пошедшего на коагуляцию	Объем электролита в пересчете на 0,001М раствор

Построить график, откладывая на оси абсцисс логарифм числа мл 0,001М раствора электролита, вызвавшего коагуляцию, а на оси ординат, величины валентности ионов коагуляторов.

1. Сделать вывод о коагулирующей способности ионов добавленных электролитов на основании правила Шульце-Гарди и заряда коллоидной частицы золя гидроксида железа (III).

Опыт 2. Определение порога коагуляции

Приготовьте 12 пробирок по 4 пробирки на каждый исследуемый электролит.

Определение порога коагуляции каждого электролита проводится в 4 пробирках.

Схема заполнения каждой серии из четырех пробирок представлена в таблице.

Золь, мл	5	5	5	5
Вода, мл	4,5	4,0	3,0	1,0
Раствор электролита, мл	0,5	1,0	2,0	4,0
Коагуляция через 20 мин КСl				
K ₂ SO ₄				
K ₃ [Fe(CN) ₆]				

После заполнения пробирки всеми составляющими, содержимое перемешайте.

Появление или отсутствие коагуляции фиксируется через 20 минут в таблицу.

Появление коагуляции (+), отсутствие (–).

Вычислите порог коагуляции электролитов по формуле

$$\dot{Y} = 100 C V,$$

где C – молярная концентрация электролитов;

V – минимальный объем электролита достаточный для коагуляции, в мл.

Опыт 3. Защитное действие ВМС

Смешивают золи гидроксида железа и берлинской лазури в количествах, указанных в таблице.

Приготовьте 7 чистых пробирок. В первую пробирку налейте 2 мл 1%-го раствора желатина, в оставшиеся 6 пробирок – по 1 мл воды. Затем последовательно перенесите по 1 мл из первой во вторую, из второй в третью и т.д. Из последней пробирки вылейте 1 мл. При этом получают растворы с убывающей концентрацией желатина. В каждую из семи пробирок добавляют по 1 мл золя гидроксида железа (III) и по 1 мл 3М раствора КСl.

Результаты опыта 3

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7
Концентрация ВМС	1% 10 мг	0,5% 5 мг	0,25% 2,5 мг	0,125% 1,25 мг	0,0625% 0,625 мг	0,0312 0,312 мг	0,01% 0,15 мг
Результат							

Поставить знак (+), где произошла коагуляция и знак (-), где коагуляция не наблюдается.

1. Рассчитайте количество ВМС, достаточное для защиты золя от коагуляции (α).

2. Определите «железное число» по формуле

$$P = \alpha \cdot 10^2,$$

где P – «железное число» в данных условиях;

α – среднее значение содержания желатина в мг в двух соседних пробирках, в одной из которых наблюдается защита от коагуляции, а в другой не наблюдается.

3. Как защитное действие ВМС зависит от концентрации?

Контрольные вопросы

1. В чем заключается принципиальное различие лиофильных и лиофобных зольей?

2. Что такое коагуляция? Что такое порог коагуляции?

3. Как меняется коагулирующее действие электролита с ростом заряда иона-коагулятора?

4. Почему для многозарядных ионов наблюдается чередование зон устойчивости дисперсной системы?

5. На каких представлениях базируется теория ДЛФО?

6. Почему электролиты вызывают коагуляцию дисперсных систем?

7. Что такое нейтрализационная коагуляция, чем она отличается от концентрационной коагуляции?

8. Оптические свойства коллоидных растворов.

9. Старение коллоидных растворов.

6. Студни

Студни характеризуются рядом свойств твердого тела. Они сохраняют форму, обладают упругими свойствами и эластичностью.

При нагревании студни переходят в вязкотекучее состояние. Это процесс называется плавлением. Он обратим, так как при охлаждении раствор снова застудневает.

Многие студни способны разжижаться и переходить в растворы при механическом воздействии (встряхивании, перемешивании). Этот процесс обратим, так как в состоянии покоя через некоторое время раствор застудневает. Свойство студней многократно изотермически разжижаться при механических воздействиях и застудневать в состоянии покоя называется тиксотропией.

Кроме свойств твердых тел студни обладают и свойствами жидкого тела, там могут протекать такие процессы, как диффузия и химические реакции между веществами. Диффузия в студнях зависит от размеров диффундирующих частиц и концентрации вещества студня.

Лабораторная работа № 6

Цель: изучение способов получения и свойств студней.

Оборудование

Приборы: теххимические весы, водяная баня или термостат.

Посуда: стеклянная палочка, стакан, пять колб.

Реактивы: желатин, 20%-й раствор силиката натрия, 2 н. раствор соляной кислоты, 1 н. раствор хлорида калия, 1 н. раствор роданида аммония, 1 н. раствор сульфата натрия.

Опыт 1. Получение студня кремниевой кислоты

1. В стаканчик налейте 10 мл 20%-го раствора силиката натрия, помешивая стеклянной палочкой, добавьте 5 мл 2 н. раствора соляной кислоты.

2. Через несколько минут образуется белый студень кремниевой кислоты.

3. Полученный студень оставьте стоять и наблюдайте через 1 час появление капель воды на поверхности студня.

4. Напишите уравнение реакции получения студня кремниевой кислоты.

5. Объясните, какой процесс происходит при появлении воды на студне.

Опыт 2. Влияние концентрации на скорость образования студней

1. На технохимических весах возьмите три навески желатина: 0,4; 0,6; 0,8 г.

2. Поместите навески желатина в три колбочки, прилив туда по 15 мл воды, оставьте стоять их на 30 мин. Происходит процесс набухания желатина.

3. После истечения указанного времени опустите колбочки в кипящую водяную баню до полного растворения желатина.

4. В каждую колбочку добавьте еще по 15 мл воды. Содержимое взболтайте и охладите в термостате до +15°C.

5. Отметьте время погружения колбочек в термостат и момент образования студня, разница между временем погружения и моментом образования студней является временем застудневания. Процесс застудневания считается законченным, если желатин не выливается при переворачивании колбочек.

6. На основании данных опыта постройте график, откладывая по оси абсцисс концентрацию раствора, а по оси ординат – скорости застудневания.

7. Укажите, как влияет концентрация раствора на скорость застудневания и механические свойства студней.

Опыт 3. Влияние электролитов на скорость образования студней

1. Взвесьте на технохимических весах три навески по 0,4 г желатина. Поместите их в колбочки и прилейте по 10 мл воды.

2. После истечения 30 мин набухания желатина опустите колбочку в водяную кипящую баню до образования растворов.

3. В полученные растворы желатина добавьте по 10 мл следующих веществ: в первую колбочку 10 мл 1 н. раствора хлорида калия, во вторую 10 мл 1 н. раствора роданида аммония, в третью 10 мл 1 н. раствора сульфата калия.

4. Определите время застудневания и отметьте, как влияют анионы Cl⁻ SO²⁻ CNS⁻ – на скорость образования студней.

Контрольные вопросы

1. Что называется студнем?
2. Каковы методы получения студней?
3. Какие факторы влияют на студнеобразование?

СЛОВАРЬ ОСНОВНЫХ ТЕРМИНОВ

Адгезия – (прилипание, сцепление, притяжение) – связь между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте.

Адсорбат (адсорбтив) – адсорбируемое вещество.

Адсорбент – вещество, на которое адсорбируется другое вещество.

Адсорбция – концентрирование (сгущение) веществ по поверхности раздела фаз.

Аэрозоли – дисперсные системы, в газовой (воздушной) дисперсионной среде которых находятся во взвешенном состоянии твердые и (или) жидкие частицы дисперсной фазы.

Броуновское движение – непрерывное, хаотическое и равновероятное для всех направлений движение высокодисперсных частиц, взвешенных в жидкости или газах за счет воздействия молекул дисперсионной среды.

Высаливание – разрушение электролитами сольватной (гидратной) оболочки макромолекул, в результате чего они теряют растворимость и выпадают в осадок.

Вязкость – свойство текучих тел (жидкости, газа) оказывать сопротивление перемещению одной из частиц относительно другой.

Гели – структурированные высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, состоящие из заполненного жидкостью каркаса, который образует структуру из твердых частиц дисперсной фазы.

Гидрофобные взаимодействия – взаимодействия, возникающие в водной среде между неполярными частицами, молекулами или неполярными радикалами сложных молекул.

Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) – баланс гидрофильного и лиофильного взаимодействия на границе вода-масло.

Двойной электрический слой (ДЭС) – образуется на границе раздела твердое тело-жидкость и состоит из потенциалопределяющего слоя на твердой поверхности одного знака и противоположного знака в жидкой среде.

Десорбция – процесс, обратный адсорбции.

Дзета (ζ)-потенциал – потенциал диффузной части ДЭС по границе скольжения, определяющий возможность перемещения дисперсной фазы относительно дисперсионной среды.

Диализ – самопроизвольный процесс перехода примесей через мембрану, применяемый для очистки коллоидных растворов и растворов высокомолекулярных соединений (ВМС).

Диспергирование – получение частиц дисперсной фазы из сплошного и более крупного по размерам тела.

Дисперсионный анализ – определение размеров, формы и концентрации частиц дисперсной фазы.

Дисперсные системы – такие гетерогенные системы, которые состоят по крайней мере из двух фаз, одна из которых – дисперсная фаза – является раздробленной (прерывной), а другая – дисперсионная среда – представляет собой непрерывную, нераздробленную часть системы.

Дисперсность – величина, обратная размеру частиц дисперсной фазы.

Диффузия – процесс переноса вещества (ионов, молекул, частиц дисперсных систем) из области большей в область меньшей концентрации.

Закон Генри – адсорбция пропорциональна концентрации адсорбтива.

Закон Дерягина – двучленный, трения.

Закон Фика – закономерности диффузии.

Закон Юнга – равновесие капли жидкости на твердой поверхности.

Золи – седиментационно-устойчивые высокодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

Изоэлектрическая точка (ИЭТ) – такое состояние двойного электрического слоя, когда дзета-потенциал равен нулю.

Ионный обмен – обратимый процесс эквивалентного (стехиометрического) обмена между раствором электролита и твердым телом (ионитом).

Коагуляция – слипание частиц дисперсных систем при их контакте и образовании агрегатов из слипшихся частиц с сохранением границы раздела между частицами.

Коалесценция – слияние капель (или пузырьков) внутри подвижной дисперсионной среды (жидкости или газа) и образование частиц большего размера по сравнению с исходными.

Когезия – связь между молекулами (атомами, ионами) в пределах одной фазы внутри тела.

Коллоидные ПАВ – поверхностно-активные вещества, молекулы которых образуют мицеллы, а растворы обладают моющим действием.

Конформация – различные пространственные, энергетически неравноценные формы макромолекул, возникающие в результате изменения относительной ориентации мономерных звеньев без разрыва химических связей.

Краевой угол – угол между поверхностью и касательной к контуру капли, вершина которого лежит в точке контакта трех фаз (твердого тела, жидкости и газа) и отсчитывается всегда в сторону жидкости.

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) – такая концентрация коллоидных ПАВ, при которой в растворе возникают мицеллы, находящиеся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами) ПАВ раствора.

Лиофильные дисперсные системы – характеризуются интенсивным взаимодействием дисперсной фазы с жидкой дисперсионной средой; термодинамически устойчивые и способные образовываться самопроизвольно путем диспергирования.

Лиофобные дисперсные системы – характеризуются отсутствием или слабым взаимодействием между дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой; термодинамически неустойчивы и не способны к самопроизвольному диспергированию.

Мембрана – полупроницаемая перегородка, способная пропускать одни компоненты раствора и задерживать другие.

Мицеллы коллоидных ПАВ – агрегаты из молекул ПАВ в растворе размером, соответствующим высокодисперсным частицам, находящиеся в равновесии с растворенными молекулами ПАВ и сообщающие объемные свойства раствору ПАВ.

Моющее действие – совокупность коллоидно-химических процессов, которые приводят к удалению загрязнений с различных поверхностей, удержанию этих загрязнений в растворе и предотвращению их вторичного оседания на обрабатываемую поверхность.

Набухание – увеличение массы и объема ВМС в результате поглощения низкомолекулярной жидкости или ее пара.

Нефелометрия – метод определения размеров и концентрации частиц золя, основанный на способности дисперсных систем рассеивать свет.

Опалесценция – рассеяние света коллоидным раствором.

Осмоз – самопроизвольный процесс переноса растворителя (дисперсионной среды) через мембрану из растворителя (менее концентрированного истинного или коллоидного раствора) в раствор (или в более концентрированный раствор).

Пены – высококонцентрированные и концентрированные дисперсные системы типа Г/Ж, в которых пузырьки газа, образующие дисперсную фазу, находятся между слоями жидкости, формирующими дисперсионную среду.

Пептизация – процесс, обратный коагуляции, т.е. переход осадка золя во взвешенное состояние с одновременным дроблением агрегатов на отдельные частицы.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – вещества дифильного строения, молекулы которых имеют гидрофильную часть и гидрофобный радикал, способные самопроизвольно адсорбироваться на границе раздела фаз и снижать поверхностное натяжение.

Поверхностное натяжение определяется особым положением молекул на границе раздела фаз и характеризуется свободной удельной поверхностной энергией (равной работе изотермического и обратимого изменения площади поверхностного слоя в расчете на 1 м^2), что равноценно силе, действующей тангенциально к поверхности раздела фаз и отнесенной к единице длины этой поверхности.

Правило Траубе-Дюкло – зависимость поверхностной активности от длины углеводородного радикала адсорбированных молекул ПАВ.

Правило Ребиндера – уравнивание полярности за счет адсорбированных молекул ПАВ.

Правило Фаянса-Панета – особенности адсорбции ионов.

Правило Шульце-Гарди – коагуляция электролитами.

Расклинивающее давление – избыточное по сравнению с объемной фазой давление в тонком слое жидкости, вызванное перекрытием поверхностных сил, которые действуют на определенном расстоянии от границы раздела фаз в условиях термодинамического равновесия.

Свободнодисперсные системы – системы, в которых частицы дисперсной фазы могут свободно перемещаться по всему объему системы.

Связнодисперсные системы – системы, частицы дисперсной фазы которых образуют каркас, сообщающий этим системам прочность и другие структурно-механические свойства.

Седиментация – оседание частиц дисперсной фазы в жидкой или газовой дисперсионной среде.

Синерезис – самопроизвольное выделение жидкости из студней и гелей, уменьшение их объема за счет упрочнения каркаса, состоящего из макромолекул ВМС или высокодисперсных частиц.

Смачивание – следствие адгезии жидкости к твердой поверхности; иммерсионное при сплошном соприкосновении двух фаз Т-Ж, контактное в отношении капель жидкости в присутствии третьей фазы – газа, определяющее форму и площадь контакта капель с твердой поверхностью.

Солюбилизация – включение нерастворимых или слаборастворимых веществ (например, углеводов и некоторых спиртов) в воде в состав мицелл коллоидных ПАВ.

Студни – структурированные системы, заполненные жидкостью, каркас которых образуется из макромолекул ВМС.

Суспензии – седиментационно-неустойчивые средне- и грубодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

Сыпучие материалы (порошки) – дисперсные системы типа Т/Г, в которых имеется непосредственный контакт между частицами дисперсной фазы.

Теория БЭТ – теория Брунауэра, Эммета, Теллера, которая учитывает наличие активных центров и возможность образования нескольких слоев адсорбата.

Теория ДЛФО – теория об устойчивости и коагуляции, основанная на сопоставлении сил притяжения (межмолекулярных) и отталкивания (электростатических и др.) между частицами дисперсной фазы и позволяющая регулировать коагулирующее действие электролитов. Теория разработана независимо советскими физиками Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау и позже – Е. Фервеем и Дж. Овербеком.

Теория Дубинина – объемного заполнения пор.

Теория Смолуховского – кинетики коагуляции.

Тиксотропия – способность структурированных систем восстанавливаться после разрушения.

Турбидиметрия – метод определения размеров и концентрации частиц золя, основанный на способности высокодисперсных систем поглощать свет.

Удельная поверхность – площадь, приходящаяся на единицу массы (обычно 1 кг) или объема (1 м^3) частиц дисперсной фазы.

Устойчивость – способность дисперсных систем сохранять состав неизменным; концентрация дисперсной фазы и распределение частиц по размерам остаются постоянными во времени.

Уравнение Гиббса – фундаментальное уравнение адсорбции.

Уравнение Кельвина – изменение давления насыщенного пара над искривленной поверхностью.

Уравнение Ленгмюра – мономолекулярной адсорбции.

Уравнение Рэлея – рассеяния света, свободной поверхностью энергии.

Уравнение Фрейндлиха – эмпирическое, для изотермы адсорбции.

Уравнение Шишковского – уменьшение поверхностного натяжения в результате адсорбции.

Уравнение Эйнштейна – вязкости свободнодисперсных систем.

Уравнение Эйнштейна-Смолуховского – определение сдвига высокодисперсных систем в результате броуновского движения.

Электроосмос – перемещение дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля.

Электрофорез – движение частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля.

Эмульсии – дисперсные системы, дисперсная фаза и дисперсионная среда которых состоят из взаимнонерастворимых или слабо-растворимых жидкостей.

Эффект Ребиндера – адсорбционное понижение прочности твердых тел.

СПИСОК ИНДЕКСОВ

- г – газообразная фаза
- ж – жидкая фаза
- исх – исходные вещества (реагенты), вступающие в реакцию
- кип – кипение
- кр – критическое значение
- пар – парообразование
- пл – плавление
- прод – вещества (продукты), образующиеся в результате реакции
- с – сгорание (*combustion*)
- см – смешивание
- суб – сублимация
- тв – твердая (кристаллическая) фаза
- фп – фазовый переход
- f* – образование (*formation*) химического соединения из простых веществ
- i, j* – номер компонента системы
- p* – значение при постоянном давлении
- V* – значение при постоянном объеме
- r* – химическая реакция (*reaction*)
- α, β – полиморфное превращение
- ⁰ – стандартное состояние, отвечающее стандартным условиям ($p^0 = 1$ атм)
- 0 – индивидуальное вещество

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Специалист пищевого производства должен обладать достаточными знаниями в области коллоидной химии. Издание дает студентам возможность овладеть техникой химических расчетов, выработать навыки самостоятельного решения задач.

В учебном пособии сжато, но без информационной потери материала рассмотрены основные разделы этого предмета.

Наличие теоретической части в каждом разделе и примеров решения типовых задач дает надежду, что данное учебное пособие будет полезным для студентов всех форм обучения.

Одним из основных видов учебных занятий студентов-заочников является самостоятельная работа над учебным материалом. По курсу коллоидной химии она складывается из следующих элементов: изучение материала по учебникам и учебным пособиям и выполнения контрольной работы.

Пользуясь данным учебным пособием, студенты смогут самостоятельно выполнить контрольную работу, так как перед каждым заданием приводятся примеры решения задач, а в первой части данного пособия можно найти ответы на поставленные вопросы.

Коллоидная химия занимает важное место в системе подготовки специалистов для различных областей пищевой промышленности. Курс коллоидной химии завершает общехимическую подготовку будущих специалистов и предшествует изучению специальных технологических дисциплин.

Значение коллоидной химии обусловлено тем, что, будучи наукой о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем, она является химией реальных тел, так как в любой отрасли промышленности есть вещества, находящиеся в раздробленном состоянии. При производстве пластических масс и синтетических волокон, строительных материалов и продуктов питания, красителей и лекарств.

Один из основателей отечественной коллоидной химии академик П.А. Ребиндер считал, что фундаментом и стенами химических наук является физическая химия, а завершает строительство этого своеобразного здания коллоидная химия.

Коллоидная химия, как и другие современные науки, постоянно развивается и совершенствуется. Предлагаемое издание способствует в дальнейшем более глубокому пониманию студентами специальных курсов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болдырев, А.И. Физическая и коллоидная химия / А.И. Болдырев. – М.: Высш. шк., 1983. – 408 с.
2. Гельфман, М.И. Коллоидная химия: учеб. для вузов / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – СПб.: Лань, 2010. – 336 с.
3. Демина, О.В. Задачи и упражнения для самостоятельной работы студентов по физической и коллоидной химии: учеб. пособие / О.В. Демина, И.И. Головнева, Е.В. Грачева; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2015. – 199 с.
4. Демина, О.В. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие / О.В. Демина, И.И. Головнева; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2018. – 199 с.
5. Демина, О.В. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие [Электронный ресурс] / О.В. Демина, Е.В. Грачева, И.И. Головнева; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2014.
6. Демина, О.В. Физическая и коллоидная химия: метод. указания / О.В. Демина, Е.В. Грачева, Л.П. Рубчевская; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2009. – 63 с.
7. Жарких, Н.А. Химия для экономических колледжей / Н.А. Жарких. – Ростов н./Д.: Феникс, 2004. – 320 с.
8. Маринкина, Г.А. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие / Г.А. Маринкина. – СПб.: Лань, 2010.
9. Практикум по коллоидной химии: учеб. пособие / М.И. Гельфман, Н.В. Кирсанов, О.В. Ковалевич [и др.]. – СПб.: Лань, 2005. – 256 с.
10. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Лань, 2004. – 254 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П.1 – Соотношение между различными единицами энергии

Единицы	Эрг/молекула	Дж/моль	Кал/моль	эВ/молекула
Эрг/молекула	1	$6,0232 \cdot 10^{16}$	$1,4396 \cdot 10^{16}$	$6,2420 \cdot 10^{11}$
Дж/моль	$1,6602 \cdot 10^{-17}$	1	0,2390	$1,0363 \cdot 10^{-5}$
Кал/моль	$6,9465 \cdot 10^{-17}$	4,1840	1	$4,3360 \cdot 10^{-5}$
эВ/молекула	$1,6021 \cdot 10^{-12}$	96495	23063	1

Таблица П.2 – Основные физические постоянные

Постоянная	Символ	Значение	Единицы СИ	CgSE
Скорость света в вакууме	c	2,997925	$\times 10^8$ м/с	$\times 10^{10}$ см·с ⁻¹
Элементарный заряд	e	1,60210 4,80298	$\times 10^{-19}$ Кл	10^{-10}
Число Авогадро	N	6,02252	10^{23} моль ⁻¹	10^{23} моль ⁻¹
Число Фарадея	F	9,64870	10^4 Кл·моль ⁻¹	10^3 см
Постоянная Планка	h	6,6256	10^{-34} Дж·с	10^{-27} эрг·с
Масса покоя электрона	m	9,1091	10^{-31} кг	10^{-28} г

Таблица П.3 – Константы диссоциации слабых электролитов при 25 °С

Электролит	Уравнение диссоциации	K
Азотистая кислота	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Гидроксид аммония	$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,79 \cdot 10^{-5}$
Вода	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-16}$
Угольная кислота	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$
Фосфорная кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
	$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$
Фтороводородная кислота	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
Циановодородная кислота	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$7,2 \cdot 10^{-10}$
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,87 \cdot 10^{-5}$

Таблица П.4 – Термодинамические характеристики
некоторых веществ (стандартные условия)

Вещество	Состояние	ΔH° , кДж/моль	S° , Дж/моль · К	ΔG° , кДж/моль
H ₂	г	0	130,52	0
O ₂	г	0	204,82	0
N ₂	г	0	199,9	0
C	графит	0	5,21	0
H ₂ O	ж	-286,0	70,8	-237,24
H ₂ O	г	-241,8	188,72	-228,60
CO ₂	г	-385,2	214,62	-394,38
CO	г	-110,53	195,57	-137,10
C ₂ H ₂	г	226,75	200,08	209,00
CH ₄	г	-74,85	186,00	-61,00
CH ₃ COOH	ж	-484,2	186,19	-392,00
CH ₃ OH	ж	-201,17	160,44	-166,00
Al ₂ O ₃	к	-1676	50,92	-1582
CaO	к	-635,5	39,7	-604,2
Ca(OH) ₂	к	-986,6	76,1	-896,8
Fe ₂ O ₃	к	-822,2	87,4	-740,28
SO ₃	г	-396,1	256,65	-171,2
NH ₃	г	-46,10	192,7	-16,7
NO	г	90,25	210,66	86,6
NO ₂	г	+33,92	240,22	+51,5
Cl ₂	г	0	222,95	0
Br ₂	г	0	152,21	0
J ₂	г	0	116,15	0
N ₂ O ₄	г	+9,46	305,5	+97,39
C ₆ H ₁₂ O ₆		-2820,1		
Al	к		29,42	0
Fe	к	0	27,13	0
Cu	к	0	33,15	0
Cu ²⁺	р	+64,3	-996,5	+64,9
CuSO ₄	к	-770,9	109,0	-661,8
CuSO ₄ ·5H ₂ O	к	-2275,4	300	-1879,9
H ₂ SO ₄	р	-81,42	156,9	-690,3
H ₂ O	ж	-286,0	70,8	-237,24
H ₂ O	г	-241,8	188,72	-228,6
Cr ₂ O ₃	к	-1140	81,2	-1059,0
HCl	р	-91,8	186,8	-94,8
H ⁺	р	0		0

Окончание табл. П.4

Вещество	Состояние	ΔH° , кДж/моль	S° , Дж/моль · К	ΔG° , кДж/моль
OH ⁻	р	-229,8	-2,52	-37,6
Fe ²⁺	р	-76,15	-50,2	-75,05
FeSO ₄	к	-970,2	110,2	-865,2
F ₂	г	0	202,7	0
CaCO ₃	к	-1207,00	88,7	-1127,7
HF	г	-270,7	173,7	-272,8
C ₂ H ₆	г	-85,94	229,5	-32,9
C ₂ H ₅ OH	ж	-277,6	160,7	-174,8

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ	4
1.1. Коллоидные системы.....	4
1.2. Классификация дисперсных систем.....	4
2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ.....	8
2.1. Понятие об адсорбции	8
2.2. Типы адсорбционных взаимодействий.....	9
2.3. Капиллярная конденсация.....	14
2.4. Хемосорбция.....	15
2.5. Теплота адсорбции	15
2.6. Скорость адсорбции.....	16
2.7. Влияние свойств адсорбента и адсорбата на адсорбцию	17
3. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР – ГАЗ.....	18
3.1. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества	18
3.2. Строение молекул ПАВ и адсорбция.....	21
4. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – РАСТВОР	23
5. ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ	31
5.1. Диспергационные методы.....	32
5.2. Конденсационные методы получения лиозолой	33
5.3. Метод пептизации	38
5.4. Электрические свойства коллоидных растворов.....	43
5.5. Методы определения электрокинетического потенциала	47
6. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ	55
6.1. Рассеяние света.....	55
6.2. Абсорбция света	56
6.3. Оптические методы исследования	57
7. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ	59
7.1. Кинетика коагуляции.....	61
7.2. Коагуляция электролитами	66
7.3. Особые явления, наблюдающиеся при коагуляции электролитами	72
7.4. Коагуляция под действием физических факторов	75
7.5. Возникновение и особенности структур в коллоидных системах	78
7.6. Вязкость истинных и коллоидных растворов	80

8. МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ.....	92
9. КОЛЛОИДНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА.....	117
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ.....	125
1. Поверхностные явления	127
2. Очистка сточных вод методом адсорбции	131
3. Хроматографические методы анализа	135
4. Получение коллоидных растворов.....	139
5. Коагуляция гидрофобных золь. Устойчивость дисперсных систем	143
6. Студни	148
СЛОВАРЬ ОСНОВНЫХ ТЕРМИНОВ	150
СПИСОК ИНДЕКСОВ	156
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	157
ЛИТЕРАТУРА	158
ПРИЛОЖЕНИЕ	159

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

ДЁМИНА Ольга Васильевна
ГОЛОВНЁВА Ирина Ивановна

Электронное издание

Редактор Л.Э. Трибис

Подписано в свет 24.12.2018. Регистрационный номер 179
Редакционно-издательский центр Красноярского государственного аграрного университета
660017, Красноярск, ул. Ленина, 117
e-mail: rio@kgau.ru