

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Оренбургский государственный университет»

А.А. ГОРОХОВ

## КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Рекомендовано к изданию Ученым советом государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования

Оренбург 2006

УДК 544.7(075.8)

ББК 24.6я 73

Г 70

Рецензенты

заведующий кафедрой химии, кандидат технических наук,

доцент В.И. Федорченко

доктор сельскохозяйственных наук, профессор В.Н. Никулин

**Горохов А.А.**

Г70 **Коллоидная химия: учебное пособие/ А.А. Горохов. – Оренбург:  
ГОУ ОГУ, 2006. – 106 с.**

**ISBN 5-7410-0559-8**

Учебное пособие написано в соответствии с требованиями образовательной программы ГОСВО – Государственные требования к минимуму содержания и уровню подготовки выпускников (введены в действие с 27.03.2000 г. Министерством образования Российской Федерации) и предназначено для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений.

Г  $\frac{1701000000}{6Л9 - 02}$

ББК 24.6 я73

ISBN5-7410-0559-8

© Горохов А.А., 2006

© ГОУ ОГУ, 2006

## Содержание

Предисловие.....	5
1 Введение.....	6
2 Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.....	10
3 Термодинамические функции поверхностного слоя.....	17
4 Адсорбция и поверхностное натяжение.....	22
5 Адгезия. Смачивание.....	32
6 Двойной электрический слой и электроповерхностные явления.....	42
7 Устойчивость дисперсных систем.....	55
8 Структурообразование в дисперсных системах.....	68
9 Коллоидно-химические свойства высокомолекулярных соединений и их растворов.....	77
10 Коллоидно-химические основы очистки природных вод и воздуха.....	92
Заключение.....	99
Список использованных источников.....	100
Приложение А.....	101

## Предисловие

Коллоидная химия – прикладная наука, идеальная основа для обучения; объединяя студентов многообразием методов и знаний для решения различных проблем, она учит их общению со специалистами в разных областях знания.

В пособии сделана попытка описать свойства дисперсных систем путем последовательного усложнения и конкретизации от общих свойств поверхностного слоя к явлениям адсорбции, смачивания и далее к проблемам разрушения и структурообразования в различных системах.

В процессе изложения мы старались установить связи и общие закономерности для явлений и систем, чтобы полнее выявить единство и возможности физико-химической дисциплины.

Автор выражает глубокую признательность профессору В.Н. Никулину и доценту В.И. Федорченко за полезные замечания и предложения, сделанные ими при ознакомлении с рукописью.

*А.А. Горохов*

# 1 Введение

## Предмет и признаки объектов коллоидной химии.

### Классификация поверхностных явлений и дисперсных систем

Современная коллоидная химия – наука о высокораздробленном состоянии вещества (дисперсных системах) и поверхностных явлениях, возникающих на границе раздела фаз. Термин «коллоиды» давно устарел и применяется лишь для краткости и по исторической традиции вместо современного научного термина «предельно высокодисперсные ультрамикрорегетерогенные системы». Поверхностные явления проявляются в телах с высокоразвитой поверхностью. К ним относятся пленки, нити, капилляры, мелкие частицы. Совокупность этих дисперсий вместе со средой, в которой они распределены, образует дисперсную систему. Природные тела – горные породы, организмы растений и животных, а также строительные, конструкционные материалы, полимеры, металлы, продукты питания – все это дисперсные системы.

Для объектов коллоидной химии характерны два общих признака: гетерогенность и дисперсность. Понятие дисперсности простирается на широкую область размеров тел: от больших чем простые молекулы до видимых невооруженным глазом (от  $10^{-7}$  до  $10^{-2}$  см). Эта область охватывает коллоидное состояние, в котором обычно существуют все реальные тела. Основная черта его – ведущая роль поверхностных явлений. Измельчая любое твердое тело, мы увеличиваем его поверхность, сохраняя неизменными суммарный объем и

массу. С уменьшением размера ( $a$ ) тела увеличивается дисперсность  $\left( D = \frac{1}{a} \right)$  и удельная поверхность  $(S_{уд.})$ , определяемая отношением межфазной поверхности к объему тела  $\left( \frac{S}{V} \right)$ . Своеобразие этого состояния вещества объясняется тем, что значительная доля всех молекул (атомов) его находится на поверхности раздела фаз. Они «особенны» не только по положению, но и по

энергетическому состоянию. Связанная с существованием гетерогенности неодинаковость молекул одного химического состава предопределяет особенности свойств дисперсных систем. Поверхность раздела является той «ареной», на которой происходят все межфазные взаимодействия. При переходе от обычных физико-химических систем к коллоидному состоянию появляется такое свойство как невоспроизводимость системы, ее индивидуальность. Например, в стандартном технологическом процессе не всегда удается получить одинаковые образцы активного угля.

Избыток свободной энергии делает высокодисперсные системы термодинамически неустойчивыми. Система, оставаясь неизменной по химическому составу, изменяет коллоидно-химические свойства.

Все эти особенности – неполная воспроизводимость, структурообразование – имеют огромное значение в процессе эволюции материи к высокоорганизованной форме – жизни. Возможности жизненных процессов заключены, как в зародыше, в дисперсных системах, из которых построено живое существо.

Многообразие свойств требует разных принципов классификации дисперсных систем.

Дисперсные системы по размеру частиц или пор можно разделить грубо- и высокодисперсные. Частицы с размерами  $<10^{-7}$  см не относятся к коллоидным и образуют ионно-молекулярные растворы.

Частицы грубодисперсных систем (взвеси, суспензии, эмульсии) оседают (или всплывают) в гравитационном поле, не проходят через бумажные фильтры, видимы в обычный микроскоп.

Частицы высокодисперсных систем проходят через обычные фильтры, задерживаются ультрафильтрами (целлофан, пергамент, клеточные мембраны), практически не оседают (не всплывают), не видимы в оптический микроскоп.

Дисперсность определяется размерами тела по трем его измерениям. Если  $1\text{см}^3$  вещества раскатать в тонкую пластину толщиной  $10^{-6}$  см (одно из трех измерений находится в области высокой дисперсности), то система

приобретает коллоидные свойства. Свойства клеточных мембран, как и поверхностных слоев (свободных пленок), отличаются от свойств разделяемых ими объемных фаз. При уменьшении размеров куба в двух измерениях получаются нити или капилляры.

К ним относятся природные и синтетические волокна, нервы, мышцы и другие объекты. Уменьшение размера куба по трем измерениям приводит к образованию очень мелких частиц.

Три агрегатных состояния позволяют выделить девять типов дисперсных систем (таблица 1). Системы условно обозначают дробью, числитель которой указывает на агрегатное состояние дисперсной фазы, а знаменатель – дисперсионной среды. Например, системы с жидкой дисперсной фазой и твердой дисперсионной средой обозначают дробью ж/т. Одно из девяти сочетаний г/г не может образовать коллоидной системы. Однако благодаря непрерывным флуктуациям плотности в газообразной гомогенной среде появляются гетерогенные образования со свойствами дисперсионной фазы. Дефекты решеток реальных кристаллов, достигающие коллоидных размеров, также являются дисперсной фазой. По-видимому, и чистые жидкости не составляют исключения (ассоциаты, жидкие кристаллы).

Таблица 1 – Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Обозначение системы	Тип системы	Некоторые примеры
1	2	3	4	5
Жидкая	Твердая	т/ж	Золи, суспензии	Пульпы, взвеси, пасты, илы, бактерии, золи металлов в воде
Жидкая	Жидкая	ж/ж	Эмульсии	Молоко, кремы, сырая нефть

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
Жидкая	Газообразная	г/ж	Газовые эмульсии, пены	Противопожарные, флотационные, мыльные пены
Твердая	Твердая	т/т	Твердые гетерогенные системы	Минералы, сплавы, бетон, чугун, композиционные материалы
Твердая	Жидкая	ж/т	Пористые тела, гели	Адсорбенты, почвы, влажные грунты, жемчуг
Твердая	Газообразная	г/т	Пористые и капиллярные системы, ксерогели	Пемза, силикагель, активные угли
Газообразная	Твердая	т/г	Аэрозоли (пыли, дымы)	Табачный дым, угольная, космическая пыль, порошки
Газообразная	Жидкая	ж/г	Аэрозоли	Туман, тучи, кучевые и промышленные облака
Газообразная	Газообразная	г/г	Системы с флуктуациями плотности	Атмосфера Земли

По кинетическим свойствам дисперсной фазы системы можно разделить на свобододисперсные (дисперсная фаза подвижна) и связнодисперсные (частицы дисперсной фазы свободно не перемещаются, дисперсионная среда – твердая).

Свободнодисперсные системы подразделяют на ультрамикроретерогенные (размер частиц от 1 до 100 нм), микроретерогенные (размер частиц от 0,1 до 10 мкм) и грубодисперсные с частицами, размер которых превышает 10 мкм.

В общем случае термин «коллоидный» применяется в широком смысле («гетерогенно-дисперсный»), а название золи осталось за ультрамикроретерогенными системами (гидрозоли, органозоли, аэрозоли – по характеру дисперсионной среды). Грубодисперсные системы типа т/ж называют суспензиями, типа ж/ж – эмульсиями; порошки и пыли различного происхождения относят к системам т/г.

Связнодисперсные системы (пористые тела) классифицируют на микропористые (с размером пор до 2 нм), переходнопористые (от 2 до 200 нм) и макропористые (выше 200 нм). К ним относятся диафрагмы, мембраны, гели и студни, пены, твердые растворы.

Дисперсные системы могут быть лиофильными и лиофобными. Для первых характерно сильное межмолекулярное взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой, самопроизвольное диспергирование и сольватация. Леофобные (phobos – страх, боящийся растворения) – системы, в которых не происходит самопроизвольного диспергирования.

Особое место в коллоидно-химической классификации занимают растворы высокомолекулярных соединений (ВМС). При самопроизвольном растворении ВМС диспергируются до отдельных макромолекул, образуя однородные, устойчивые и обратимые системы (молекулярные растворы). Однако размеры макромолекул соизмеримы с размерами коллоидных частиц и растворы ВМС по многим свойствам (диффузия, структурообразование, оптические и электрические свойства) стоят ближе к коллоидным системам.

## **2 Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем Броуновское движение. Диффузия.**

### **Экспериментальные доказательства закона**

## Эйнштейна-Смолуховского. Осмотические свойства дисперсных систем. Диффузионно-седиментационное равновесие

Ботаник Броун (1828 г.) при наблюдении в микроскопе взвешенных в воде частиц цветочной пыльцы обнаружил, что они находятся в непрерывном беспорядочном движении, описывая сложные зигзагообразные траектории. Интенсивность броуновского движения не зависит от времени, но возрастает с ростом температуры среды, с уменьшением ее вязкости и размеров частиц (независимо от их химической природы).

Причина броуновского движения – тепловое движение молекул среды и отсутствие точной компенсации ударов, испытываемых частицей со стороны окружающих ее молекул, т.е. оно обусловлено флуктуациями давления. Удары молекул среды приводят частицу в беспорядочное движение: скорость ее быстро меняется по величине и направлению. Если фиксировать положение частиц через небольшие равные промежутки времени, то построенная таким методом траектория оказывается чрезвычайно сложной и запутанной. Следовательно, броуновское движение – беспорядочное движение малых частиц, взвешенных в жидкости или газе, происходящее под действием ударов молекул окружающей среды.

Броуновское движение – наиболее наглядное экспериментальное подтверждение представлений молекулярно-кинетической теории о хаотическом тепловом движении атомов и молекул. Если промежуток наблюдения  $\tau$  достаточно велик, чтобы силы, действующие на частицу со стороны молекул среды, много раз меняли свое направление, то средний квадрат проекции ее смещения  $\overline{\Delta x^2}$  на какую-либо ось (в отсутствии других внешних сил) пропорционален времени  $\tau$  (закон Эйнштейна):

$$\overline{\Delta x^2} = 2D\tau, \quad (1)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии.

Для сферических частиц радиусом ( $a$ ) он равен:

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta a}, \quad (2)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость среды.

При выводе закона Эйнштейна предполагается, что смещения частиц в любом направлении равновероятны и что при больших  $\tau$  можно пренебречь инерцией броуновской частицы по сравнению с влиянием сил трения. Соотношение для  $\overline{\Delta x^2}$  и  $D$  были экспериментально подтверждены измерениями Ж. Перрена и Т. Сведберга. Из этих измерений были экспериментально определены постоянная Больцмана и постоянная Авогадро.

Кроме поступательного броуновского движения существует вращательное – беспорядочное вращение броуновской частицы под влиянием ударов молекул среды. Для вращательного движения среднее квадратичное угловое смещение частицы  $\overline{\varphi^2}$  пропорционально времени наблюдения  $\tau$ :

$$\overline{\varphi^2} = 2D_{\text{вр.}}\tau, \quad (3)$$

где коэффициент диффузии вращательного броуновского движения частицы  $D_{\text{вр.}} = \frac{KT}{8\pi\eta a^3}$ .

Соотношение (3) было также подтверждено опытами Перрена.

Уравнение (1) имеет большое практическое значение для оценки скорости движения фронта диффундирующего вещества. Основанное на общих положениях молекулярно-кинетической теории, оно может быть использовано для любых диффундирующих частиц: молекул газа и растворенных веществ, коллоидных частиц. Для коллоидных частиц, характеризующихся значением  $D = 5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 / \text{с}$ , время прохождения 1 см составит около трех лет, тогда как для молекул – несколько часов; следовательно, для коллоидных систем характерна весьма медленная, но все же измеримая диффузия, позволяющая определить размеры диффундирующих частиц.

Процесс самопроизвольного выравнивания концентрацией в системе, приводящей к установлению одинакового химического потенциала каждого компонента во всех элементах объема системы называют диффузией.

В грубодисперсных системах частицы дисперсной фазы постепенно оседают (если плотность частицы  $d$  больше плотности среды  $d_0$ ) или всплывают (если  $d_0 > d$ ). Сила тяжести  $P$  пропорциональна эффективной массе  $(m - m_0)$  частицы

$$P = g(m - m_0), \quad (4)$$

где  $m$  – масса частицы;

$m_0$  – масса дисперсионной среды в объеме частицы;

$g$  – ускорение силы тяжести.

Средняя скорость частиц пропорциональна коэффициенту сопротивления среды  $\omega$ . Для коллоидной частицы, движущейся в вязкой среде,  $\omega$  пропорционален ее вязкости  $\eta$ . Согласно закону Стокса для сферических частиц:

$$U_i = f / \omega = f / 6\pi \eta r \quad (5)$$

При движении в среде (жидкости, газе) возникает встречная сила вязкого сопротивления среды  $f$ , возрастающая с увеличением  $U$  согласно закону Стокса (5) вплоть до установления стационарного режима, в котором равноускоренное вначале движение становится равномерным и  $P - f = 0$ .

Подставляя значения  $m_i = \frac{4}{3} \pi r^3 d_i$  для сферической частицы из уравнений (4) и (5) находим

$$r = K \sqrt{U}, \quad (6)$$

где  $K = \sqrt{9\eta / 2(d - d_0)g}$ .

Уравнение (6) лежит в основе седиментационного анализа размеров грубодисперсных частиц. Этот метод, будучи одним из видов дисперсионного анализа, имеет огромное практическое значение поскольку дисперсность определяет производственные показатели многих промышленных (цемент, бетон, пигменты и др.) и природных (песок, грунты, почвы, бактерии) материалов.

В монодисперсной суспензии все частицы движутся с одинаковой скоростью и между оседающей суспензией и чистой средой возникает четкая

опускающаяся граница. Измеряя скорость ее движения в мерном цилиндре можно найти радиус частицы ( $r$ ):

$$U=h/t,$$

где  $h$  – высота;

$t$  – время;

по уравнению (6), значение константы  $K$  известно,

$$r = K\sqrt{U}$$

В системах с неоднородными частицами более крупные оседают быстрее, более мелкие – отстают, четкой верхней границы с чистой средой не образуются. Методики анализа и препаративного разделения суспензии на отдельные фракции даются в практических руководствах по коллоидной химии.

Скорость осаждения коллоидных частиц резко уменьшается по мере роста дисперсности, а время оседания возрастает. Например,

$r$ , мкм	50	10	5	1	0,1
$t$	12 с	5мин	20 мин	8,3 час	>1 месяца

Процесс оседания компенсируется встречной диффузией, в системе устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие.

В термодинамической трактовке условие равновесия, выражаемое равенством химических потенциалов (при  $T=Const$ ,  $P=Const$ , внешние силы отсутствуют), в гравитационном поле должно быть записано как:

$$\mu_1 + E_1 = \mu_2 + E_2 = \dots = \mu_i + E_i = Const, \quad (7)$$

где  $E$  – гравитационный потенциал (отнесенный как и  $\mu$  к 1 моль);

индексы 1 и 2 нижний и верхний уровни произвольные;

$$E = m'ghN;$$

$m'$  – эффективная масса частицы (за вычетом архимедовой поправки:

$$m' = m - m_0 = m(d - d_0) / d_0, \text{ где индекс } 0 \text{ относится к жидкой среде).}$$

Химический потенциал  $\mu$  равен:  $\mu = \mu^0 + RT \ln C$ .

Подставляя значение  $\mu$  в уравнение (7) и учитывая, что  $\mu_1^0 = \mu_2^0$  для уровней 1 и 2, получаем

$$RT \ln C_1 + m'gh_1N = RT \ln C_2 + m'gh_2N$$

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{mg(n_2 - n_1)N(d - d_0)}{RTd} \quad (8)$$

С помощью уравнения (8) впервые в истории науки было найдено значение важнейшей константы молекулярно-кинетической теории – числа Авогадро. В опытах с суспензией частиц гуммигута с известным радиусом Перрен определил по уравнению (8) весьма близкое к современному значение  $N=6,7 \cdot 10^{23}$ .

В сосуде обычных размеров концентрация практически не изменяется по высоте, применение метода определения молекулярной массы затруднено. Для этого исследования приводят в ультрацентрифугах с очень большой скоростью вращения. В этом случае:  $E = m\omega^2(\rho_2^2 - \rho_1^2)/2$ , где  $\omega$  – частота вращения;  $\rho$  – расстояние до оси вращения. Подстановка в уравнение (8) с учетом  $mN = M_d$  дает:

$$M_d = \frac{2RTd \ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right)}{\omega^2(d - d_0)(\rho_2^2 - \rho_1^2)} \quad (9)$$

Для идеальных растворов известно следующее выражение закона Вант-Гоффа

$$\pi = CRT \quad (10)$$

где  $\pi$  – осмотическое давление;

$C$  – молекулярная концентрация.

Закон Вант-Гоффа также справедлив для лиозолей, но для них он обычно записывается через частичную концентрацию  $\partial$  (число частиц в единице объема золя,  $\partial = CN_A$ ):

$$\pi = \frac{\partial}{N_A} RT = \nu KT \quad (11)$$

Из уравнения (11) видно, что осмотическое давление увеличивается с ростом числа частиц в единице объема даже при постоянной массе дисперсной фазы (с ростом дисперсности). Если два одинаковых по природе лиозоля имеют разные частичные концентрации  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_2$  равных по размерам частиц, то пропорционально будут отличаться и их массовые концентрации  $C_1 = m\vartheta_1$  и  $C_2 = m\vartheta_2$  ( $m$  – масса частицы).

Из уравнения (11) следует, что осмотические давления  $\pi_1$  и  $\pi_2$  золей соответственно равны

$$\pi_1 m = \kappa T C_1 \text{ и } \pi_2 m = \kappa T C_2$$

$$\text{и } \pi_1 / \pi_2 = C_1 / C_2 \text{ или } \pi_1 / \pi_2 = \vartheta_1 / \vartheta_2 \quad (12)$$

т.е. осмотическое давление пропорционально частичной, массовой или объемной концентрациям золя. При одинаковой массовой концентрации  $C_1=C_2=C$  в золях с разным размером (и массой) частиц имеем:

$$\pi_1 m_1 = \kappa T C, \quad \pi_2 m_2 = \kappa T C$$

или

$$\pi_1 \left( \frac{4}{3} \pi r_1^3 \rho \right) = \kappa T C, \quad \pi_2 \left( \frac{4}{3} \pi r_2^3 \rho \right) = \kappa T C$$

$$\pi_1 / \pi_2 = m_2 / m_1 \text{ и } \pi_1 / \pi_2 = r_2^3 / r_1^3 \quad (13)$$

Соотношение уравнений (13) показывает, что осмотическое давление обратно пропорционально массам частиц золей или их размерам в кубе (объемам). Такая сильная зависимость осмотического давления от радиуса частиц используется для определения размеров частиц и исследования их агрегирования в дисперсных системах.

Осмотическое давление в коллоидных системах очень мало по сравнению с давлением в истинных растворах.

Оценим порядок частичной концентрации  $C_d$  на примере 0,1%-ного золя Au с размером частиц  $l = 10^{-6}$  см, считая частицы в первом приближении кубическими ( $d$ -плотность).

$$\text{Объем частицы: } V=l^3=10^{-18} \text{ см}^3$$

Масса:  $m=Vd=10^{-18}\cdot 20=2\cdot 10^{-17}$  г

В 1л содержится 1г частиц, следовательно:

$$C_d = \frac{1}{(2 \cdot 10^{-17} \cdot 6 \cdot 10^{23})} \approx 10^{-7} \text{ г-частиц/л}$$

Простой расчет показывает, что частичные концентрации коллоидных растворов очень малы по сравнению с растворами молекулярными  $C_d$  оказывается на 7 порядков меньше, чем  $C$  для 1М раствора. В соответствии с уравнением (10) давление  $\pi = CRT$ , если  $C=1M$ , то  $\pi = 22,4$  атм (2,27МПа), а  $\pi$  0,1%-ного золя Au на 7 порядков меньше: 0,227Па ( $22,4\cdot 10^{-7}$  атм). Практическое отсутствие осмотического давления коллоидных растворов объясняется чрезвычайно большими значениями частичной массы коллоидных частиц –  $M_d=mN$  – по сравнению с молекулярной.

Таким образом, молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем:

описываются закономерностями общими для молекулярных и коллоидных растворов;

выражены значительно слабее, чем в молекулярных растворах, вследствие малых величин частичной концентрации;

позволяет экспериментально определить важнейшую характеристику коллоидной системы – ее дисперсность.

### **3 Термодинамические функции поверхностного слоя Геометрические параметры поверхности.**

**Поверхностное натяжение. Механизм процессов самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии и формирования поверхностного слоя.**

Межфазные поверхности существуют в системе только при наличии жидкой или твердой фазы. Именно они определяют форму и строение поверхностного слоя.

Поверхностный слой жидкости находится в состоянии непрерывного обновления, поверхность ее является гладкой и сплошной, а все точки энергетически эквивалентны. Процесс увеличения площади поверхности (при постоянном объеме) выводит молекулы из объемной фазы в поверхностный слой, совершая при этом работу против межмолекулярных сил. В изотермических условиях эта работа равна увеличению свободной поверхностной энергии. Точно так же к росту свободной энергии приводит работа разрыва связей при дроблении твердых тел, сопровождающаяся увеличением поверхности раздела.

Поверхность твердого тела в отличие от жидкости остается такой же, какой она и была в момент образования. Неподвижность атомов и молекул (они колеблются около положения равновесия) обуславливает шероховатость и практическую неизменность формы поверхности твердого тела во времени. Поверхность его редко бывает эквипотенциальной.

При дроблении и измельчении тел увеличивается их удельная поверхность, определяемая отношением площади поверхности к объему тела:

$$S_{\text{уд.}} = S/V \quad (14)$$

Это же соотношение будет определять и удельную поверхность дисперсной системы. Если общие поверхность и объем дисперсной фазы монодисперсной системы выразить через поверхность и объем отдельных частиц, то в числитель и знаменатель уравнения (14) будет входить число частиц. Тогда удельную поверхность монодисперсной системы можно определить, зная только размеры отдельной частицы. В случае кубических и сферических частиц имеем:

$$S_{\text{уд.}} = S_{1,2}/V_1 = 6e^2/e^3 = 6/e; \quad S_{\text{уд.}} = S_{1,2}/V_1 = \pi d^2 / \left( \frac{1}{6} \pi d^3 \right) = 6/d \quad (15)$$

или

$$S_{\text{уд.}} = \frac{K}{a} = \frac{K}{D} \quad (16)$$

где  $K$  – коэффициент формы частицы;

$S_{1,2}$  – площадь поверхности между фазами 1 и 2.

Из уравнения (16) следует, что удельная поверхность системы обратно пропорциональна размеру частиц  $a$  и прямо пропорциональна дисперсности  $D$ .

При измельчении тела объемом в  $1 \text{ см}^3$  (размер ребра кубика,  $1 \text{ см}$ ) на равновеликие кубики (размер ребра –  $10^{-7} \text{ см}$ ) удельная поверхность становится равной  $6000 \text{ м}^2 / \text{см}^3$ .

Избыток энергии поверхностного слоя на границе раздела фаз (по сравнению с энергией вещества внутри тела), обусловленной различием межмолекулярных взаимодействий в обеих фазах называют поверхностной энергией. При увеличении поверхности раздела, т.е. при переводе молекул (атомов) в поверхностный слой, совершается работа против нескомпенсированных сил межмолекулярного взаимодействия у границы раздела, равная удельной свободной поверхностной энергии  $\sigma$  (для жидких поверхностей она тождественна поверхностному натяжению). Полная поверхностная энергия

$$U = \sigma - T \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) \quad (17)$$

где второй член представляет собой скрытую теплоту образования единицы площади поверхности (связанная энергия) в необратимом изотермическом

процессе при температуре  $T$ . Величина  $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$  – удельная поверхностная энтропия (обычно отрицательная величина).

Свободная поверхностная энергия линейно уменьшается с ростом  $T$ , полная поверхностная энергия является температурным инвариантом, но для полярных жидкостей она может несколько возрасть за счет диссоциации.

Термодинамическая характеристика поверхности раздела двух фаз (тел), определяемая работой обратимого изотермического образования единицы площади этой поверхности, – поверхностное натяжение. Термодинамическое определение его для гетерогенной системы вытекает из объединенного уравнения первого и второго начала термодинамики:

$$dU = TdS - PdV + \sigma dS + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dg \quad (18)$$

При постоянных  $S, V, n_i, g$  имеем:

$$\sigma = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{S, V, n_i, g}$$

Так как объединенное уравнение может быть записано и относительно других термодинамических потенциалов, то поверхностное натяжение

$$\sigma = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{S, V, n_i} = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{S, P, n_i} = \left( \frac{\partial F}{\partial S} \right)_{T, V, n_i} = \left( \frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T, P, n_i} \quad (19)$$

есть частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при постоянных соответствующих параметрах.

Термодинамическое определение поверхностного натяжения аналогично определению химического потенциала, только поверхностное натяжение характеризует межфазную поверхность, а химический потенциал – растворенное вещество.

Поверхностное натяжение можно рассматривать также как силу, действующую на единицу длины контура поверхности и стремящуюся сократить поверхность до минимума при заданных объемах фаз. Однако такое представление не вызывает сомнений только для жидкостей. В твердых телах переход поверхностных атомов и молекул в равновесное состояние может продолжаться очень долго вследствие их малой подвижности.

Измеряется  $\sigma$  в  $\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$  или Н/м

В системе СГС эрг/см<sup>2</sup>=дин/см

Между единицами измерения существует соотношение

$$1 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = 1000 \text{ эрг/см}^2 = 1 \text{ Н/м} = 1000 \text{ дин/см}$$

Благодаря поверхностному натяжению жидкости при отсутствии внешних воздействий принимают форму шара (минимальная поверхность и минимальное значение свободной поверхностной энергии). Поверхностное натяжение не зависит от величины и формы поверхности, если объемы фаз достаточно велики по сравнению с размерами молекул.

На легкоподвижных границах жидкость – газ (пар) или жидкость – жидкость поверхностное натяжение можно измерить, например, по массе капли, открывающейся от конца вертикальной трубки (сталагмометра); по величине максимального давления, необходимо для продавливания в жидкость пузырька газа; по форме капли, лежащей на поверхности, и т.д. Экспериментальное определение поверхностного натяжения твердых тел затруднено тем, что их молекулы (атомы) лишены возможности свободно перемещаться.

Исключение составляет пластическое течение металлов при температурах, близких к точке плавления. Расплавы металлов имеют наибольшее среди жидкостей поверхностное натяжение ( у Pt при К 2300  $\sigma = 1820$  дин/см, у Hg при комнатной температуре – 484 дин/см).

Понятие поверхностного натяжения и свободной поверхностной энергии для твердых тел не тождественны. Дефекты кристаллической решетки, главным образом дислокации, ребра и вершины кристаллов, границы зерен поликристаллических тел, выходящие на поверхность, вносят свой вклад в свободную поверхностную энергию. Поверхностное натяжение твердых тел обычно определяют косвенно, исходя из межмолекулярных и межатомных взаимодействий. Возможен расчет на основе теории элементарной решетки, но он тоже не является точным.

Атомы и молекулы поверхностного слоя появляются на поверхности в результате разрыва определенных связей и благодаря этому обладают большей потенциальной энергией. Так как поверхностная энергия равна произведению

поверхностного натяжения на площадь поверхности, то она может уменьшаться как за счет сокращения поверхности, так и за счет уменьшения поверхностного натяжения. Поверхность может самопроизвольно уменьшаться при изменении формы тела, что характерно для жидкостей. Сферическая форма планет – результат действия поверхностной энергии.

Мелко раздробленные твердые и жидкие тела, обладающие большим избытком поверхностной энергии, стремятся уменьшить ее самопроизвольно агрегируя или коалесцируя. Стремление поверхности уменьшить свою энергию обуславливает снижение поверхностного натяжения за счет адсорбции других веществ. К этому способны и жидкости. Для обеспечения минимальной энергии поверхности молекулы ориентируются (функциональная группа внутри фазы, а радикалы на поверхности). Упорядоченность молекул на поверхности снижает энтропийную составляющую внутренней энергии поверхностного слоя. В результате самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии формируется структура поверхностного слоя.

#### **4 Адсорбция и поверхностное натяжение**

**Адсорбция и ее связь с параметрами системы.**

**Адсорбционные уравнения Гиббса, Ленгмюра, полимолекулярной адсорбции БЭТ. Поверхностная активность.**

**Поверхностно-активные и инактивные вещества**

К явлениям, происходящим вследствие стремления поверхностного натяжения к снижению, относится адсорбция – процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем объемной фазой, приводящей к аномально высокой концентрации вещества (адсорбата) из газообразной или жидкой среды на поверхности ее раздела с жидкостью или твердым телом (адсорбентом). Адсорбция происходит под действием некомпенсированных сил межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое адсорбента, что вызывает притяжение молекул адсорбата из приповерхностной области.

В зависимости от характера взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата различают физическую адсорбцию и хемосорбцию. Физическая адсорбция не сопровождается химическими изменениями молекул. При такой адсорбции молекулы могут образовать не только мономолекулярный слой, но и адсорбироваться многослойно, а также мигрировать по поверхности. Процессы хемосорбции сопровождаются образованием связи между молекулами адсорбента и адсорбата.

Адсорбированные молекулы через некоторое время покидают поверхность адсорбата – десорбируются. Количество молекул, адсорбирующихся (десорбирующихся) в единицу времени на единицу поверхности (с единицы поверхности), называют скоростью адсорбции (скоростью десорбции). При равенстве скорости адсорбции и десорбции имеет место адсорбционное равновесие. При установлении равновесия в системе количество адсорбированного вещества в поверхностном слое находится в определенной зависимости от концентрации (парциального давления) компонента в объеме и от температуры. Число параметров, определяющих состояние системы, легко получить, применив правило фаз Гиббса:

$$F=K-\Phi+2 \quad (20)$$

где  $F$  – число степеней свободы;

$K$  – число компонентов в системе;

$\Phi$  – число фаз;

2 – два параметра: давление и температура.

Обычно этими параметрами являются концентрация (давление) адсорбата и температура.

Для количественного описания адсорбции применяют в основном две величины. Одна измеряется числом молей или граммов, приходящихся на единицу поверхности (массы адсорбента) и обозначаются буквой  $A$ . Другая характеристика величины адсорбции определяется избытком вещества в поверхностном слое по сравнению с его количеством в таком же объеме фазы, также отнесенным к единице площади или единицы массы адсорбента. Эту величину называют гиббсовской адсорбцией и обозначают буквой  $\Gamma$ .

Зависимость величины адсорбции от параметров системы может быть трех видов:

$$\text{Изотерма} \quad A = f_T(C) = f_T'(P) \quad (21)$$

$$\text{Изобара} \quad A = f_C(T) = f_P'(T) \quad (22)$$

(изопикна)

$$\text{Изостера} \quad C = f_A(T) \text{ или } P = f_A'(T) \quad (23)$$

Покажем, что изотерма, изопикна, изостера связаны математически. Из уравнения (21) следует, что полный дифференциал от величины  $A$  может быть выражен через частные производные:

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

Если принять постоянной величину  $A$ , то

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

Умножив обе части последнего соотношения на  $\left( \frac{\partial T}{\partial A} \right)_C$ , получим:

$$\left( \frac{\partial A}{\partial C} \right)_T \left( \frac{\partial C}{\partial T} \right)_A \left( \frac{\partial T}{\partial A} \right)_C = -1 \quad (24)$$

Соотношение (24) широко применяется в термодинамике. В данном случае частные производные представляют собой изотерму, изостеру и изопикну соответственно. Оно позволяет найти любую из производных, когда известны остальные. Производная  $\left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_T$  всегда положительна. Это объясняется тем, что химический потенциал и активность адсорбата с установлением равновесия выравниваются во всей системе. Две другие производные имеют разные знаки.

Уравнение состояния адсорбционной системы можно записать и относительно поверхностного (межфазного) натяжения:

$$\sigma = \varphi_{(C,T)} = \varphi'_{(P,T)} \quad (25)$$

тогда дифференциальное соотношение будет иметь вид

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial C}\right)_T \left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_\delta \left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_C = -1 \quad (26)$$

Сравнивая уравнения (21), (24) с (25) и (26), нетрудно установить связь между величиной адсорбции и поверхностным натяжением.

При адсорбции происходит перераспределение компонентов между объемными фазами и поверхностным слоем, что приводит к изменению химических потенциалов компонентов системы и переходу поверхностной энергии в химическую. Установим соотношение между поверхностным натяжением и химическими потенциалами компонентов системы.

Принимая объем поверхности равным нулю, запишем объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики для внутренней энергии поверхности с учетом поверхностной и химической энергии:

$$dU = TdS + \sigma_1 dS + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (27)$$

где  $U$  – внутренняя энергия;

$T$  – температура;

$S$  – энтропия;

$\sigma$  – поверхностное натяжение;

$S$  – площадь поверхности;

$\mu_i$  – химический потенциал компонента  $i$ ;

$n_i$  – число молей компонента  $i$ .

Так как внутренняя энергия поверхности пропорциональна экстенсивным величинам, то

$$U = TS + \sigma S \sum_i \mu_i n_i \quad (28)$$

и ее полный дифференциал запишется выражением:

$$dU = TdS + SdT + \sigma dS + Sd\sigma + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (29)$$

Подставляя значение  $dU$  из уравнения (27) в уравнение (29), получим:

$$SdT + Sd\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (30)$$

Для условия постоянства температуры уравнение (30) принимает вид

$$Sd\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (31)$$

Все экстенсивные величины поверхности ( $U$ ,  $S$ ,  $n$ ) зависят от площади поверхности  $S$ , удобнее относить эти величины к единице площади поверхности.

Разделив уравнение (31) на площадь поверхности, получим:

$$- d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (32)$$

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

Уравнение (32) называют фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса. Адсорбционное уравнение Гиббса является термодинамически строгим соотношением для многокомпонентных систем, поэтому практическое использование его не всегда удобно. Для растворенного вещества (разбавленный раствор) широко используется уравнением Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial C} \right) \quad (33)$$

В адсорбционном уравнении Гиббса (33) влияние природы веществ на адсорбцию отражает производная  $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$ . Эта производная определяет и знак гиббсовской адсорбции, следовательно, она может служить характеристикой поведения веществ при адсорбции.

Увеличение концентрации распределяемого вещества приводит к адсорбционному насыщению поверхности адсорбента. Это положение является основным и уточняется следующими допущениями в теории Ленгмюра:

– адсорбция локализована (молекулы не перемещаются по поверхности) на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбата – образуется мономолекулярный слой;

– адсорбционные центры энергетически эквивалентны – поверхность адсорбента эквипотенциальна;

– адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Принимается, что при адсорбции между распределяемым компонентом и адсорбционными центрами поверхности происходит квазихимическая реакция:



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

$B$  – распределяемое вещество;

$\bar{AB}$  – образующийся комплекс на поверхности.

По мере увеличения концентрации вещества  $B$  свободных адсорбционных центров становится меньше и реакция сдвигается в сторону образования комплекса. Константа адсорбционного равновесия равна

$$K = \frac{\bar{C}_{AB}}{C_A \cdot C_B} \quad (34)$$

В этом соотношении

$$\bar{C}_{AB} = A \text{ и } \bar{C}_A = A_0 = A_\infty - A \quad (35)$$

где  $A$  – величина адсорбции;

$A_{\infty}$  – емкость адсорбционного монослоя, или число адсорбционных центров, приходящихся на единицу площади поверхности или на единицу массу адсорбента;

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

Подставляя уравнение (35) в уравнение (34), получим:

$$K = \frac{A}{(A_{\infty} - A)^c} \text{ или } A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}$$

Окончательно имеем:

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC} \quad (36)$$

Выражение (36) называется уравнением изотермы адсорбции Ленглюра.

Для описания монослойного покрытия поверхности адсорбента в системе газ - твердое тело существует несколько типов изотерм адсорбции; наиболее общая изотерма Ленгмюра:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (37)$$

где  $p$  – давление;

$\theta$  – относительная степень заполнения поверхности адсорбированными молекулами;

$K$  – константа, зависящая от температуры и характера взаимодействия между частицами адсорбента и адсорбата.

Изотерма Ленгмюра может служить для описания, как физической адсорбции, так и хемосорбции, однако область ее применения ограничена, как правило, низкими степенями заполнения, при которых молекулы адсорбата не взаимодействуют между собой. При более высоких значениях  $\theta$  молекулы адсорбата притягиваются не только молекулами адсорбента, но и друг к другу, поэтому по мере заполнения поверхности условия для адсорбции становятся все более благоприятными и  $\theta$  резко возрастает с повышением  $P$ , но при степенях заполнения, близких к единице, рост адсорбции резко замедляется.

При дальнейшем увеличении давления происходит заполнение второго, третьего и т.д. слоев молекулами адсорбата (полимолекулярная адсорбция).

Указанные ограничения для применения Ленгмюра связаны с невозможностью получить правильные значения параметров  $K$  и  $A_{\infty}$ , соответствующих их физическому смыслу. Первые попытки получения уравнения изотермы полимолекулярной адсорбции были сделаны еще Ленгмюром. Однако современная форма уравнения полимолекулярной адсорбции была предложена Брунауэром, Эмметом и Теллером (теория БЭТ):

$$A = \frac{A_{\infty} C_p / P_s}{(1 - P/P_s)[1 + (C - 1)P/P_s]} \quad (38)$$

С уменьшением давления при  $P/P_s \ll 1$  уравнения БЭТ превращается в уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

$$A = \frac{A_{\infty} C_p / P_s}{1 + C_{P/P_s}} = \frac{A_{\infty} K_p P_s P / P_s}{1 + K_p P_s P / P_s} = \frac{A_{\infty} K_p P}{1 + K_p P}$$

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

$$\frac{P/P_s}{A(1 - P/P_s)} = \frac{1}{A_{\infty} C} + \frac{C - 1}{A_{\infty} C} P/P_s \quad (39)$$

Уравнение (39) позволяет графически определить оба постоянных параметра ( $A_{\infty}$  и  $C$ ) по наклону прямой и отрезку, отсекаемому на оси ординат при экстраполяции этой зависимости (отрезок равен  $1/(A_{\infty} C)$ , а  $\operatorname{tg} \alpha = (C - 1)/(A_{\infty} C)$ ).

На теории БЭТ основан стандартный метод измерения удельной поверхности адсорбентов, катализаторов, порошков и др.

В адсорбционном уравнении Гиббса (33) влияние природы веществ на адсорбцию отражает производная  $\partial \sigma / \partial C$ . Чтобы исключить влияние концентрации на производную, берут ее предельное значение при  $C \rightarrow 0$ . Эту величину называют поверхностной активностью

$$g = - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_{C \rightarrow 0} = RT \left( \frac{\Gamma}{C} \right)_{C \rightarrow 0} \quad (40)$$

Название введено академиком П.А. Ребиндером. При положительной адсорбции величина  $d\sigma/dC$  имеет отрицательный знак. Чтобы знаки  $g$  и  $\Gamma$  совпадали, в уравнении (40) перед производной ставят знак минус.

Поверхностная активность является важнейшей адсорбционной характеристикой веществ, определяет их свойства и области применения. Единицами измерения поверхностной активности в СИ являются [Дж·м/моль] или [Н·м<sup>2</sup>/моль], а также в гиббсах [эрг·см/моль].

Вещества, способные адсорбироваться на поверхности раздела двух фаз, понижая ее поверхностное натяжение, называют поверхностно-активными веществами. К поверхностно-активным веществам (ПАВ) относятся органические соединения с асимметричной молекулярной структурой, молекулы которых содержат атомные группы, резко различающиеся характером взаимодействия с окружающей средой (например, водой). Так, молекулы поверхностно-активных веществ включают один или несколько углеводородных радикалов ( $RC_nH_{2n+1}$ ,  $RC_6H_5$  и др.) – гидрофобная часть молекулы, и одну или несколько полярных групп ( $OH^-$ ,  $COOH^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $SO_3^{2-}$  и др.) – гидрофильная часть. Такая структура называется дифильной, она обуславливает высокую адсорбционную активность поверхностно-активного вещества. Работа адсорбции таких молекул достаточно велика, чтобы даже при малой их концентрации поверхностное натяжение резко снизилось (например, на границе водный раствор – воздух при температуре 20 °С с 72,8 мДж/м<sup>2</sup> до 28-30 мДж/м<sup>2</sup>).

Поверхностно-активные вещества классифицируют по характеру диссоциации на анионоактивные, катионоактивные, неионогенные, амфолитные и высокомолекулярные. Типичное анионоактивное поверхностно-активное вещество – жировое мыло, представляющее собой смесь солей жирных (карбоновых) кислот с длинными углеводородными цепями (общая формула

RCOONa). Характерная особенность ПАВ заключается в том, что они диссоциируют в водных растворах, так что носителем поверхностной активности является длинноцепочечные анионы RCOO<sup>-</sup>, что резко повышает (по сравнению с соответствующими кислотами) растворимость мыл и позволяет получить высокие концентрации их растворов. В таких растворах ПАВ находятся не в виде отдельных молекул (ионов), а в форме больших агрегатов – мицелл, что придает растворам коллоидные свойства и в результате высокую смачивающую способность, т.е. придает им эффективные моющие свойства. Кроме естественных жировых мыл, существуют синтетические мылоподобные вещества, имеющие сходное с ними молекулярное строение, например, ионогенные солеобразные анионноактивные и катионноактивные (дающие длинноцепочечные катионы) соединения. Группу неионогенных мыл составляют соединения, содержащие в молекулах несколько полярных групп, что сообщает им также повышенную растворимость в воде. К амфолитным ПАВ относятся соединения, образующие в зависимости от условий (растворителя, кислотности среды и т.д.) либо анионноактивные, либо катионноактивные вещества. И, наконец, особую группу составляют высокомолекулярные ПАВ, состоящие из большого числа повторяющихся линейных звеньев, каждое из которых содержит полярные и неполярные группы.

## **5 Адгезия. Смачивание**

### **Общая количественная характеристика адгезии, механизм адгезионных процессов. Смачивание и краевой угол.**

#### **Смачивание реальных твердых тел**

Адгезия (прилипание) – возникновение связи между поверхностными слоями двух приведенных в соприкосновение разнородных (твердых или жидких) тел (фаз). Является результатом межмолекулярного взаимодействия, ионной или металлической связей. Частный случай адгезии – когезия – взаимодействие соприкасающихся одинаковых тел. Сравнение величины когезии и адгезии дает наглядное представление о соотношении сил притяжения между молекулами одного вещества (жидкого или твердого тела) и молекулами двух разнородных жидких или твердых тел. Адгезия твердых тел обычно мала из-за неровностей поверхности. Только на границах раздела двух жидкостей или твердого тела и жидкости вследствие полного контакта по всей площади соприкосновения адгезия достигает предельно высокого значения. Предельная адгезия наблюдается при горячей сварке, паянии, лужении, склеивании. Слой жидкости (припоя, клея), хорошо смачивающей твердые поверхности, после отвердевания образует прочный адгезионный шов. Предельная адгезия достигается также при соприкосновении твердых тел в пластическом или эластическом состоянии при достаточно высоких давлениях, например склеивание резиновым клеем, холодная сварка металлов. Близкая предельной адгезия возникает также при образовании новой твердой фазы на самой поверхности твердого тела, например в случае гальванических покрытий, а также при образовании окисных, сульфидных и других пленок на металлических поверхностях. Во всех этих случаях сильная (прочная) адгезия – необходимое условие образование высококачественного покрытия, связующего, сварного или клеевого шва. Если адгезия достаточно велика, то разрыв происходит не по адгезионному шву, а когезионно – внутри наиболее слабого из сопряженных тел или внутри связующей прослойки.

Часто наблюдается так называемый мозаичный отрыв: по отдельным участкам площади – чисто адгезионный, а по другим – когезионный.

В процессе адгезии уменьшается свободная поверхностная энергия тела. Уменьшение этой энергии, приходящееся на 1 см<sup>2</sup> адгезионного шва, называется свободной энергией адгезии ( $f_A$ ), которая равна работе адгезионного отрыва  $W_A$  (с обратным знаком) в условиях обратимого изотермического процесса и выражается через поверхностные натяжения на границах раздела первое тело – внешняя среда (в которой находятся тела)  $\sigma_{1,0}$ , второе тело – среда  $\sigma_{2,0}$ , первое тело – второе тело  $\sigma_{1,2}$ :

$$-f_A = W_A = \sigma_{1,2} - \sigma_{1,0} - \sigma_{2,0} \quad (41)$$

От работы адгезии необходимо отличать адгезионную прочность  $W_n$  – работу, затраченную на разрушение адгезионного соединения. Эта величина отличается тем, что в нее входит как работа разрыва межмолекулярных связей (работа  $W_A$ ), так и работа деформации компонентов адгезионного соединения ( $W_{\text{деф.}}$ ):

$$W_n = W_A + W_{\text{деф.}} \quad (42)$$

Работа деформации иногда может превышать обратимую работу адгезии в несколько раз.

В случае соприкосновения двух слоев несмешивающихся жидкостей (в равновесии) работа адгезии может быть вычислена по уравнению (41) из прямых измерений  $\sigma_{1,2}$ ,  $\sigma_{1,0}$ ,  $\sigma_{2,0}$ . По отношению к воде адгезия растет с увеличением полярности жидкости, например, в ряду: н-гептан (41,9), бензол (66,6), н-октиловый спирт (91,8), нитрометан (99), анилин (109,6) (числа в скобках – работа адгезии в эрг/см<sup>2</sup>).

Уравнение (41), применимое к границам жидких фаз, не может быть использовано для адгезии твердого тела к другому твердому телу или к пленке вследствие сопровождающих адгезионный отрыв различного рода необратимых явлений, зависящих от скорости отрыва, от наличия неупругих деформаций и от образования двойного электрического слоя.

Процесс образования адгезионной связи делят на две стадии. На первой – транспортной – происходит перемещение молекул адгезива (клеящего вещества, связующего) к поверхности субстрата (тело, на которое наносится адгезив) и их определенное ориентирование в межфазном слое, в результате чего возникает тесный контакт между молекулами и функциональными группами адгезива и субстрата. Этому способствуют повышение температуры и давления, тщательная очистка взаимодействующих поверхностей.

Вторая стадия – непосредственное взаимодействие адгезива и субстрата, обусловленное силами от ван-дер-ваальсовых до химических. Межмолекулярным взаимодействием контактирующих фаз завершается процесс адгезии, что отвечает минимальной межфазной (поверхностной) энергии.

Теоретическая оценка адгезии в настоящее время очень приближенна:

- уравнения, по которым рассчитывают силы межмолекулярных связей несовершенны;

- реальное число связей, приходящееся на единицу площади, невозможно оценить;

- благодаря наличию шероховатостей в поверхностном слое истинная площадь контакта больше визуальной наблюдаемой.

Как правило, адгезия и смачивание сопровождают друг друга и соответствующим образом характеризуют межфазное взаимодействие. Принципиальное различие между поверхностными явлениями адгезии и смачивания состоит в том, что смачивание имеет место при наличии трех сопряженных фаз.

Смачивание – поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым или другим жидким телом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых обычно является газом (воздухом). Смачивание часто рассматривают как результат межмолекулярного взаимодействия в зоне контакта трех фаз (тел, сред). Однако во многих случаях, например при соприкосновении жидких металлов с

твердыми металлами, окислами, алмазом, графитом, смачивание обусловлено не столько межмолекулярным взаимодействием, сколько образованием химических соединений, твердых и жидких растворов, диффузионными процессами в поверхностном слое смачиваемого тела.

Мерой смачивания обычно служит краевой угол (или угол смачивания)  $\theta$  между смачиваемой поверхностью и поверхностью жидкости на периметре смачивания (рисунок 1).

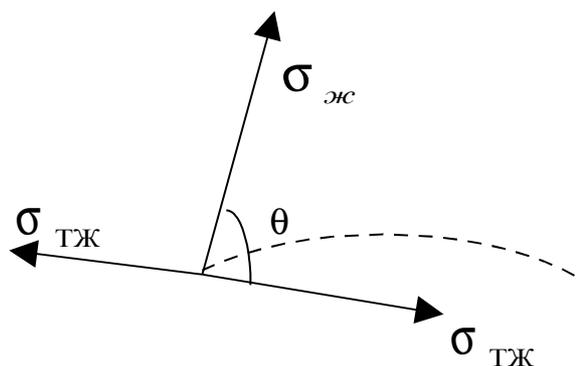


Рисунок 1 – Капля на твердой поверхности

Поверхностная энергия твердого тела, стремясь уменьшиться, растягивает каплю по поверхности. Эта энергия равна поверхностному натяжению твердого тела на границе с воздухом  $\sigma_t$ . Межфазная энергия на границе твердого тела с жидкостью  $\sigma_{тж}$  стремится, наоборот, сжать каплю, т.е. поверхностная энергия уменьшается за счет снижения площади поверхности. Растеканию препятствуют когезионные силы, действующие внутри капли. Действие когезионных сил направлено от границы между твердой, жидкой и газообразной фазами по касательной к сферической поверхности капли и равно  $\sigma_{ж}$ . Угол  $\theta$ , который образован касательными к межфазным поверхностям, ограничивающим смачивающую жидкость, и имеет вершину на линии раздела трех фаз называется краевым углом или углом смачивания. При статическом (равновесном) смачивании он связан с поверхностным натяжением жидкости

$\sigma_{ж}$ , поверхностным натяжением твердого тела  $\sigma_{т}$  и межфазным натяжением  $\sigma_{тж}$  на границе твердое тело-жидкость уравнением Юнга:

$$\cos\theta = (\sigma_{тж} - \sigma_{т}) / \sigma_{ж} \quad (43)$$

Величина угла  $\theta$  является количественной характеристикой смачивания поверхностей по отношению к различным жидкостям. На лиофильной поверхности жидкость растекается, т.е. имеет место частичное ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ) или полное ( $\theta \rightarrow 0^\circ$ ) смачивание; на лиофобной – растекания не происходит ( $\theta > 90^\circ$ ).

Обратимую работу адгезии и когезии вычисляют соответственно по уравнениям:

$$W_a = \sigma_{ж} (1 + \cos\theta) \quad (44)$$

и

$$W_k = 2\sigma_{ж} \quad (45)$$

Разделив обе части уравнений (44) и (45), получим

$$\frac{W_a}{W_k} = (1 + \cos\theta) / 2 \quad (46)$$

Из уравнения (46) можно сделать следующие выводы:

при  $\theta = 0^\circ$ ,  $\cos\theta = 1$ ,  $W_a = W_k$  – работа адгезии равна работе когезии смачивающей жидкости;

при  $\theta = 90^\circ$ ,  $\cos\theta = 0$ ,  $W_a = \frac{1}{2} W_k$  – работа адгезии в два раза меньше работы когезии смачивающей жидкости;

при  $\theta = 180^\circ$ ,  $\cos\theta = -1$ ,  $W_a = 0$ . На практике такое состояние не реализуется, поскольку некоторая адгезия всегда существует. Одно из самых больших значений краевого угла при смачивании водой наблюдается на поверхности тефлона, для этой системы характерна и наименьшая адгезия.

Учитывая, что  $\theta$  равен  $108^\circ$ ,  $\sigma_{H_2O} = 72,0 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> (при  $25^\circ$ ). Из уравнения (44) получим  $W_a = 50,3 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> ( $\cos\theta = \cos 108^\circ = -0,31$ ).

Из уравнений (44) и (46) следует, что для увеличения смачивания надо увеличить работу адгезии или уменьшить работу когезии (поверхностное натяжение) жидкости, например, введением ПАВ, изменением температуры. Лучше смачивает та жидкость, которая имеет меньшее поверхностное натяжение или работу когезии. Органические жидкости имеют меньшее  $\sigma$  и поэтому смачивают большинство поверхностей разной природы. Так, углеводороды, имеющие  $\sigma = (17 - 28) \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>, смачивают почти все известные твердые тела. Вода смачивает только полярные вещества, а ртуть смачивает плохо или не смачивает большинство (особенно неметаллических) тел. Адгезия в значительной степени определяется природой функциональных групп молекул контактирующих веществ. Например, близкие значения работы адгезии к воде имеют соединения с одинаковыми функциональными группами (в двухфазных системах жидкость-жидкость): изовалериановая ( $94,6 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>) и гептиловая ( $94,8 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>) кислоты, бензол и толуол ( $66,6 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>). На границе раздела фаз в сторону воды обращены гидрофильные группы указанных соединений, они обеспечивают адгезию к воде. Разность между работой адгезии к воде и работой когезии контактирующей с ней жидкости может служить мерой полярности и гидрофильности последней. Например, для неполярных гексана и толуола эта разность равна  $3,3 \cdot 10^{-3}$  и  $6,8 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>, соответственно, а для полярных соединений (октиловый спирт и гептиловая кислота) соответственно  $36,8 \cdot 10^{-3}$  и  $38,2 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>.

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

Вследствие высокой чувствительности смачиваемости поверхности твердых тел к влиянию посторонних веществ оказывается возможным регулировать ее с помощью поверхностно-активных веществ. Ориентированная

адсорбция их дифильных молекул на твердой поверхности изменяет величину  $\theta$  и даже знак  $\cos\theta$ , т.е. превращает гидрофильные поверхности в гидрофобные, и наоборот; это влияние можно количественно оценить, снимая изотермы смачивания – кривые зависимости  $\cos\theta=f(C)$ , где  $C$  – концентрация поверхностно-активной добавки.

Сильная гидрофилизирующая способность свойственна ПАВ, адсорбционные слои которых имеют коллоидный, гелеподобный характер. Это – естественные и синтетические мыла, сапонины, танин и др. Действие мыл является универсальным практически для всех твердых тел, и наиболее сильные смачиватели среди них – это длинноцепочечные гомологи, в молекулах которых полярные границы находятся в середине, а не на конце углеводородных цепей. Их повышенная смачивающая способность объясняется более высокой скоростью формирования адсорбционных слоев и снижения в процессе смачивания поверхностного натяжения до равновесных значений.

Дисперсность (или удельная поверхность) является самостоятельным термодинамическим параметром состояния системы, изменение которого вызывает соответствующие изменения других равновесных свойств системы. Наглядным примером может служить распределение ПАВ в гетерогенной системе вода-бензол. ПАВ концентрируется на поверхности раздела фаз. Если система находится в высоком узком цилиндре, то межфазная поверхность будет небольшая, и количество адсорбционного на ней ПАВ будет также мало. Если содержимое из цилиндра перелить в противень, то межфазная поверхность значительно возрастает и количество ПАВ на поверхности увеличивается, а концентрация его в объемах фаз уменьшается. Все это происходит при постоянстве объема системы, массы, температуры, давления, числа компонентов и фаз. Равновесие в системе изменится только вследствие изменения дисперсности (удельной поверхности). Как следует из примера, распределение ПАВ в системе изменяется при увеличении поверхности. Удельная поверхность или дисперсность выступает как интенсивный признак системы, и система обладает дополнительной степенью свободы; поверхность

выступает как бы в роли отдельного компонента. Следовательно, дисперсность является самостоятельным и полноправным термодинамическим параметром системы, для дисперсных систем правило фаз Гиббса можно записать выражением:

$$F=K-\Phi+3 \quad (47)$$

Как уже отмечалось, вследствие избыточной поверхностной энергии жидкости приобретают сферическую форму в условиях невесомости (или опыта Плато). Вода в реках, морях, озерах имеет плоскую, ровную поверхность только потому, что на нее действует сила тяжести. С уменьшением количества жидкости роль силы тяжести снижается, так как она уменьшается пропорционально кубу, а поверхность – квадрату радиуса тела (увеличивается удельная поверхность). Возрастающая роль поверхностной энергии проявляется в появлении кривизны поверхности жидкости.

Искривление поверхности ведет к появлению в жидкости дополнительного капиллярного давления  $\Delta p$ , величина которого связана со средней кривизной  $r$  поверхности уравнением Лапласа:

$$\Delta p = P_1 - P_2 = 2\sigma_{1,2}/r \quad (48)$$

где  $\sigma_{1,2}$  – поверхностное натяжение на границе двух сред;

$P_1$  и  $P_2$  – давление в жидкости 1 и контактирующей с ней среде (фазе) 2;

В случае вогнутой поверхности жидкости ( $r < 0$ )  $P_1 < P_2$  и  $\Delta p < 0$ . Для выпуклых поверхностей ( $r > 0$ )  $\Delta p > 0$ . Капиллярное давление создается силами поверхностного натяжения, действующими по касательной к поверхности раздела. Искривление поверхности раздела ведет к появлению составляющей, направленной внутрь объема одной из контактирующих фаз. Для плоской поверхности раздела ( $r = \infty$ ) такая составляющая отсутствует и  $\Delta p = 0$ .

Рассмотрим изменение уровней жидкости в двух различных капиллярах при опускании их в жидкость (рисунок 2). Один из них имеет лиофильную поверхность (смачивается), у другого внутренняя поверхность лиофобизирована (не смачивается). В первом капилляре поверхность жидкости имеет отрицательную кривизну, поэтому давление Лапласа ( $\Delta p$ ) стремится

растянуть жидкость и поднимает ее в капилляре. Кривизна поверхности жидкости во втором капилляре положительна, дополнительное давление направлено внутрь жидкости, в результате происходит опускание ее в капилляре. При равновесии лапласовское давление равно гидростатическому давлению столба жидкости высотой  $h$ :

$$\Delta p = \pm 2\sigma / r = (\rho - \rho_0)gh \quad (49)$$

где  $\rho$  – плотность жидкости;

$\rho_0$  – плотность газовой фазы;

$g$  – ускорение свободного падения;

$r$  – радиус мениска.

Чтобы высоту капиллярного поднятия связать с величиной смачивания, необходимо радиус мениска выразить через угол смачивания  $\theta$  и радиус капилляра  $r_0$ . Установлено, что  $r_0 = r \cdot \cos\theta$ . Тогда высоту капиллярного поднятия можно представить формулой:

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{r_0(\rho - \rho_0)g} \quad (50)$$

При отсутствии смачивания  $\theta > 90^\circ$ , а  $\cos\theta < 0$ , уровень жидкости в капилляре опускается на величину  $h$ . При полном смачивании  $\theta = 0$ ,  $\cos\theta = 1$ , радиус мениска равен радиусу капилляра. Подстановка численных значений показывает, что высота поднятия, возрастающая обратно пропорционально  $r$ , достигает для тонких капилляров весьма больших величин.

При небольших краевых углах на практике часто применяют упрощенное выражение:

$$h = 2\sigma / r_0 g \rho \quad (51)$$

Если газовая фаза (воздух), то  $\rho \gg \rho_0$  и величиной  $\rho_0$  можно пренебречь. Тогда, для воды расчет по уравнению (50) ( $\sigma \approx 73$  эрг/см<sup>2</sup>,  $\rho = 1$  г/см<sup>3</sup>,  $g = 981$  см/с<sup>2</sup>), конечно, весьма приближенный ( $\theta > 0$ ), показывает, что в капиллярах коллоидных размеров вода поднимается на сотни и тысячи метров:

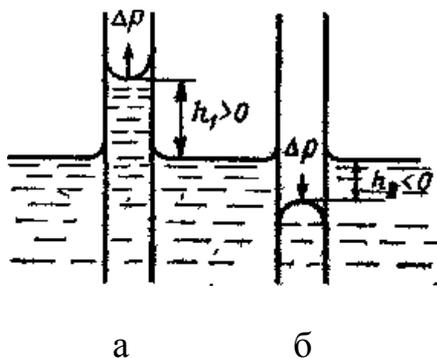
r	1 мм	1 мкм	0,1 мкм	1 нм
h	1,5 см	15 м	150 м	15 км

Капиллярное поднятие глубинных вод в грунтах и почвах обеспечивает существование растительного покрова Земли. Для предотвращения высыхания почвы (испарение воды с поверхности почвы) применяются агротехнические мероприятия (например, борование) с целью разрушения капиллярных каналов поверхностного слоя почвы.

Одно из важнейших следствий капиллярности – поднятие влаги в стенках зданий. Для борьбы с сыростью прокладывают гидроизоляцию между стеной и фундаментом, а также используют другие методы (электроосмос).

Измерение высоты капиллярного поднятия – один из методов определения  $\sigma$  на границе жидкость-газ. Для этого нет надобности измерять r капилляра – достаточно провести калибровку по жидкости с известным  $\sigma_0$ . Вычисления проводят по формуле:

$$\sigma_x = h_x \rho_x / h_0 \rho_0 \sigma_0 \quad (52)$$



а –  $\cos\theta > 0$ ; б –  $\cos\theta < 0$

Рисунок 2 – Капиллярное поднятие жидкости

## **6 Двойной электрический слой и электроповерхностные явления.**

**Механизм образования двойного электрического слоя.**

**Общее представление о строении двойного электрического слоя.**

**Примеры образования двойного электрического слоя. Мицелла.**

**Электрокапиллярные явления. Электрокинетические явления.**

**Электроосмос**

Возникновение двойного электрического слоя на межфазных поверхностях является результатом взаимодействия соприкосновения соприкасающихся фаз благодаря избыточной поверхностной энергии. Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии вызывает ориентирование полярных молекул, ионов и электронов в поверхностном слое, вследствие чего соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины.

Совокупность электрических зарядов противоположных знаков, распределенных вдоль границы соприкосновения двух фаз дает двойной электрический слой. Существование двойного электрического слоя (ДЭС) играет важную, а иногда – основную роль не только в процессах адсорбции ионов и ионного обмена, но и во многих других явлениях.

К ним относятся: электродные процессы; электрокапиллярные и электрокинетические явления; процессы массо- и энергообмена в капиллярно-пористых телах; поляризационные явления; явления, связанные с электростатическим взаимодействием коллоидных частиц, определяющим в значительной степени устойчивость дисперсной системы. Все эти явления и процессы взаимосвязанные посредством ДЭС, называются электроповерхностными явлениями. Этим общим термином обозначены все следствия, имеющие своей причиной существования ДЭС на поверхности раздела фаз.

Двойной электрический слой образуется, например, на межфазной поверхности между водой и малорастворимым иодидом серебра. При растворении иодида серебра в воду преимущественно переходят ионы серебра (они сильнее гидратируются, чем ионы иода). В результате поверхность AgI будет иметь некоторый избыток отрицательных ионов иода (потенциалопределяющих ионов), который будет нейтрализован избытком ионов серебра в прилегающем водном слое (противоионов). Если же в воду добавить хорошо растворимый  $\text{AgNO}_3$ , то увеличивается электрохимический потенциал ионов серебра. Вследствие этого с поверхности иодида серебра в воду будут переходить ионы йода, и поверхность соли зарядится положительно (избыток  $\text{Ag}^+$ ), иодид-ионы будут выступать в качестве противоионов. Такой процесс перехода ионов одного знака из одной фазы в другую рассматривают как автоадсорбцию (адсорбция одноименных ионов).

Согласно второму механизму образование двойного электрического слоя происходит благодаря адсорбции в межфазном слое ионов электролитов, не входящих в состав веществ, образующих фазы. Например, добавление в систему металл-вода раствора  $\text{NaCl}$  приводит к избирательной адсорбции хлорид-анионов ( $\text{Cl}^-$ ) на поверхности металла. Появляется избыточный отрицательный заряд на поверхности металла и избыточный положительный заряд (ионы  $\text{Na}^+$ ) в близлежащем слое раствора. На межфазной поверхности образуется ДЭС.

При адсорбции в этой же системе ионогенных ПАВ на поверхности металла преимущественно адсорбируются органические ионы, противоионы (неорганические ионы) формируют двойной слой со стороны водной фазы, так как сильнее с ней взаимодействуют. Адсорбция ионогенного ПАВ может происходить на границе двух несмешивающихся жидкостей, например, бензола и воды. Полярная группа молекулы ПАВ, обращенная к воде, диссоциирует, сообщая поверхности фазы бензола заряд, соответствующий органической части молекулы ПАВ.

ДЭС может образоваться благодаря ориентированию полярных молекул сопряженных фаз в результате их взаимодействия. По такому механизму образуется ДЭС в результате адсорбции недиссоциирующих полярных молекул, находящихся в растворе.

Строение ДЭС впервые было представлено Гельмгольцем и Перреном по аналогии со строением плоского конденсатора. Предполагалось, что на границе соприкасающихся фаз заряды располагаются в виде двух рядов разноименных ионов. Толщина слоя считалась близкой к молекулярным размерам или размерам сольватированных ионов. На этом расстоянии потенциал слоя снижается линейно до нуля. В соответствии с теорией плоского конденсатора поверхностный заряд  $g_s$  определяется уравнением:

$$g_s = \frac{\varepsilon_0}{\delta} \varphi_0 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\delta} \varphi_0 \quad (53)$$

Естественно предположить, что подобное строение двойного слоя возможно при отсутствии теплового движения ионов. В реальных же условиях распределение зарядов на границе раздела фаз определяется соотношением сил электростатического притяжения ионов (электрический потенциал  $\varphi_0$ ) и теплового движения ионов, стремящихся равномерно распределиться во всем объеме фаз (Гуи, Чепмен). Они предположили, что ДЭС имеет размытое (диффузное) строение, все противоионы находятся в диффузном слое. Так как протяженность диффузного слоя определяется кинетической энергией ионов, то в области температур близких к абсолютному нулю, все противоионы будут находиться в непосредственной близости к потенциалоопределяющим ионам.

Современная теория строения ДЭС основана на представлениях Штерна. Согласно этой теории слой противоионов состоит из двух частей. Одна часть находится в непосредственной близости к межфазной поверхности и образует слой Гельмгольца (адсорбционный слой) толщиной  $\delta$  не более диаметра гидратированных ионов. Другая часть ионов находится за слоем Гельмгольца, в диффузной части, толщина  $\lambda$  которой может быть значительной

и зависит от свойств и состава системы. Потенциал в слое Гельмгольца при увеличении расстояния от слоя потенциалопределяющих ионов снижается линейно до потенциала диффузного слоя, а затем по экспоненте.

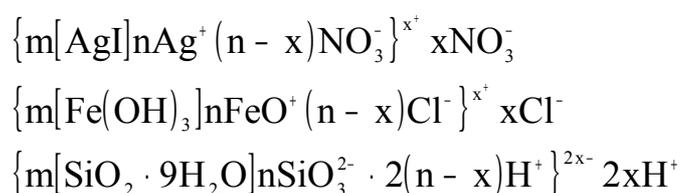
В дисперсных системах двойной электрический слой возникает на поверхности частиц. Частицу дисперсной фазы в микрогетерогенной системе вместе с двойным электрическим слоем называют мицеллой. Мицеллы являются сложными комплексами из многих тысяч атомов, молекул, ионов. Средний размер мицелл – от  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  см. Мицеллы образуются как в процессах диспергирования (особенно самопроизвольного) фазы в данной среде, так и в процессах образования новой фазы – при конденсации из отдельных молекул и ионов. Исследование механизма конденсационного образования мицелл при помощи электронного микроскопа показало, что первоначально зародыши новой фазы могут образоваться в виде аморфных агрегатов (микрокапелек), в дальнейшем же происходит их кристаллизация, сопровождающаяся диспергированием на отдельные ультрамикрочастицы.

Мицеллы типичных лиофобных зольей состоят из нерастворимого в данной среде ядра (ультрамикрочастицы), окруженного двойным электрическим слоем ионов. Один слой ионов, т.н. адсорбционный, находится на поверхности ядра, сообщая ему электрический заряд. Этот слой образуется в результате адсорбции какого-либо одного вида ионов из раствора или диссоциации ионогенных групп в поверхностном слое ядра. Ионы, сообщаемые ядру заряд, называют потенциалопределяющими. В состав адсорбционного слоя входит также часть ионов противоположного знака – компенсирующих ионов; основная масса этих ионов образует второй слой (слой противоионов), который вследствие теплового движения размыт (диффузный слой). Мицелла обычно окружена ориентированными молекулами растворителя – сольватной оболочкой.

Мицеллы лиофильных коллоидов представляют собой ассоциированные комплексы молекул (или ионов) ряда веществ (например, мыл), имеющих ярко выраженную полярную асимметрию. Такие молекулы (или ионы) состоят

обычно из двух частей – длинного углеводородного радикала и полярной группы. В водных растворах молекулы (или ионы) мыла вследствие межмолекулярного взаимодействия ориентируются так, что углеводородные цепи образуют внутреннее жидкообразное гидрофобное ядро мицеллы, а наружная поверхность ее состоит из гидратированных полярных (гидрофильных) групп. В разбавленных растворах мыл такие мицеллы имеют сферическую форму и состоят из сотен плотно упакованных молекул (ионов) мыла. Обратное строение имеют мицеллы мыл в углеводородных средах – с гидрофильным олеофобным ядром и углеводородной сольватированной оболочкой. В более концентрированных растворах мыл мицеллы принимают сложную форму с той же ориентацией молекул или ионов, превращаясь в зародыши кристалликов мыла. Ядро мыльных мицелл может поглощать значительное количество жидкости, противоположной дисперсной среде по полярности и поэтому нерастворимой в этой среде. Таким образом, строение мицелл лиофильных коллоидов в принципе такое же, как у лиофобных; инактивное по отношению к дисперсной среде ядро, окруженное стабилизирующей оболочкой.

Вне электрического поля мицелла электрически нейтральна. Под действием электрического поля происходит разрыв мицеллы примерно на границе между адсорбционным и диффузным слоями. Ядро мицеллы с адсорбционным слоем (коллоидный ион) перемещается к одному электроду, противоионы диффузного слоя – к другому. При изображении формул мицелл состав ядра заключают в квадратные скобки, а состав ядра и адсорбционного слоя – в фигурные. Например, строение мицелл зольей иодистого серебра, гидроокиси железа и кремниевой кислоты изображается следующими формулами:



По форме мицеллы бывают шарообразными (например, частицы золей благородных металлов, галогенидов серебра, сульфидов) и анизодиаметричными – пластинчатыми, палочкообразными и т.д. (например, частицы золей  $V_2O_5$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $SiO_2 \cdot nH_2O$ ). Форма мицеллы обуславливается кристаллическим строением ядра. У анизодиаметричных мицелл окружающая их сольватная оболочка неравномерна. При столкновении такие мицеллы притягиваются друг к другу наименее сольватированными участками, что приводит к образованию рыхло сетчатой структуры. Важнейшим фактором устойчивости мицелл является лиофильность наружной поверхности их оболочки.

Как было показано, образование ДЭС происходит самопроизвольно в результате стремления системы уменьшить энергию Гиббса поверхностного слоя. Уменьшение поверхностной энергии должно приводить к увеличению электрической энергии. Термодинамическое соотношение между поверхностной и электрической энергией можно получить так же, как и адсорбционные уравнения Гиббса, связывающее поверхностную и химическую энергию.

Обозначим изменение электрической энергии через  $\varphi_{dg}$  (где  $\varphi$  – электрический потенциал,  $g$  – заряд поверхности), тогда в соответствии с обобщенным уравнением первого и второго закона термодинамики (без учета химической энергии) изменение энергии Гиббса поверхности запишется соотношением:

$$dG = -SdT + \sigma dS + \varphi dg \quad (54)$$

где  $S$  – энтропия системы;

$T$  – температура;

$\sigma$  – поверхностное натяжение;

$S$  – площадь межфазной поверхности.

При постоянной температуре зависимость (54) принимает простой вид

$$dG = \sigma dS + \varphi dg \quad (55)$$

Полный дифференциал энергии Гиббса равен

$$dG = \sigma dS + Sd\sigma + \varphi dg + gd\varphi$$

Вычитая это уравнение из (55), получим:

$$Sd\sigma + gd\varphi = 0 \quad (56)$$

Если разделить полученное соотношение на площадь поверхности слоя и обозначить

$g/S$  через  $g_s$  ( $g_s$  – заряд единицы поверхности, т.е. плотность заряда), то получим

$$d\sigma / d\varphi = -g_s \quad (57)$$

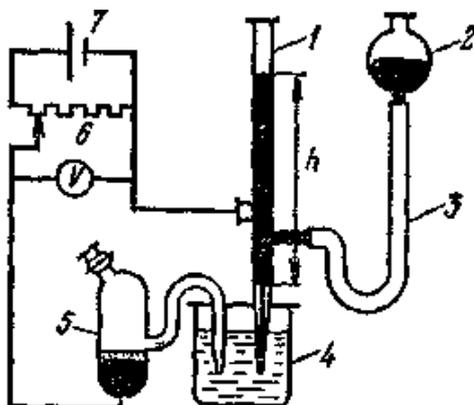
Если знаки потенциала и плотности заряда совпадают, то поверхностное натяжение снижается с ростом потенциала. Если же их знаки противоположны, то увеличение потенциала ведет к росту поверхностного натяжения. При минимальной плотности заряда поверхностное натяжение слабо зависит от потенциала. Если система стремится к равновесию вследствие самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии без подвода извне электрической энергии, то знаки заряда и потенциала ДЭС совпадают и уменьшение поверхностного натяжения сопровождается увеличением абсолютного значения электрического потенциала.

Электрокапиллярными называют капиллярные явления в электрическом поле на границе раздела фаз, т.е. в области ДЭС. Более подробно электрокапиллярные явления рассматриваются в курсах электрохимии, цель нашего краткого изложения – установление основных закономерностей, связывающих электрические параметры ДЭС с поверхностными явлениями и адсорбцией.

Исследования обычно проводят на границе раздела металлической ртути с растворами электролитов. Для измерений  $\sigma$  на границе, несущей ДЭС, с учетом приложенной внешней э.д.с.  $E$  используют капиллярные электрометры (рисунок 3). Принцип его работы заключается в том, что давление столба Hg в трубке 1 уравнивается капиллярным давлением на искривленной границе Hg – раствор электролита в капиллярном кончике 2, а равновесное значение  $\sigma$

может быть найдено экспериментально по высоте столба Hg(p) (h) на основании уравнения (51)

$$\sigma = h d r g / 2$$



1 – капиллярная трубка с ртутью; 2 – сосуд с ртутью; 3 – резиновый шланг;  
4 – стакан с раствором электролита; 5 – сосуд с каломельным электродом;  
6 – реостат; 7 – источник тока (аккумулятор).

Рисунок 3 – Схема капиллярного электрометра

При поляризации границы раздела Hg-раствор путем приложения внешней э.д.с. к клеммам 3 и 4 в ячейке, состоящей из рассмотренного ртутного и каломельного 5 электрода сравнения, наблюдается перемещение уровня ртути. Это означает, что приложение внешней э.д.с. изменяет  $\sigma$  на границе Hg-раствор (электрод сравнения не поляризуется). Для удерживания границы на прежнем уровне (у метки) необходимо поднять или опустить моностаб 6.

Получающиеся кривые G–E (электрокапиллярные) имеют форму парабол. Механизм поляризации можно качественно объяснить тем, что на поверхности Hg при контакте с H<sub>2</sub>O в отсутствие внешней э.д.с. (E=0), образуется небольшое число ионов Hg<sup>2+</sup>, сообщающих поверхности

положительный заряд; между ртутью и раствором возникает скачок потенциала  $\Delta\phi$ .

Анализ электрокапиллярных кривых позволяет найти адсорбционные характеристики ПАВ и, следовательно, их поверхностную активность.

Совокупность эффектов, возникающих в дисперсных системах и выражающихся либо в движении одной фазы относительно другой под действием внешнего электрического поля, либо в появлении разности потенциалов в направлении относительного движения фаз под действием механических сил – электрокинетические явления.

К ним относятся:

электрофорез – движение в жидкости взвешенных твердых частиц, пузырьков, капель другой жидкости под действием внешнего электрического поля;

электроосмос – движение жидкости через капилляры или твердые пористые диафрагмы под действием внешнего электрического поля;

возникновение разности потенциалов в жидкости в направлении оседания находящихся в ней взвешенных твердых частиц (потенциал оседания или седиментации);

возникновение разности потенциалов между концами капилляра или поверхностями пористой перегородки при продавливании через нее жидкости (потенциал течения).

Все электрокинетические явления имеют общий механизм и связаны с существованием на границе раздела фаз двойного электрического слоя. Под действием внешнего электрического поля, направленного вдоль границ раздела, возникает относительное перемещение противоположно заряженных обкладок двойного электрического слоя, что и приводит к относительному движению фаз. С другой стороны, движение одной из фаз по отношению к другой, вызванное механической силой, приводит в относительное движение также обкладки двойного слоя и тем самым вызывает появление разности потенциалов в направлении движения фаз.

Весьма важную роль при рассмотрении электрокинетических явлений играет электрокинетический потенциал ( $\zeta$  – потенциал, дзета-потенциал) – одна из составляющих полной разности потенциалов, возникающей на границе раздела двух фаз. Электрокинетический потенциал соответствует разности потенциалов в той области диффузной ионной атмосферы, которая при тангенциальном движении жидкости перемещается относительно твердого тела. Как показывает расчет, в разбавленных растворах электролитов

$$\zeta = 4\pi \sigma d / \varepsilon \quad (58)$$

где  $\sigma$  – поверхностная плотность заряда;

$d$  – эффективная толщина ионной атмосферы, совпадающая с дебаевской длиной соответствующего раствора электролита;

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость растворителя.

Величина электрокинетического потенциала для достаточно разбавленных водных растворов составляет около  $\pm 100\text{mV}$ . Знаком его в системе твердое тело – раствор считается знак заряда твердой поверхности. Как видно из выражения для электрокинетического потенциала, уменьшение эффективной толщины диффузной части двойного слоя  $d$  приводит к уменьшению  $\zeta$  – потенциала. Поскольку с ростом концентрации ионов величина  $d$  уменьшается, электрокинетические явления наиболее ясно выражены при не слишком высоких концентрациях электролита.

Электроосмос при экспериментальном исследовании обычно осуществляют наложением разности потенциалов на жидкость с двух сторон капилляра или пористой диафрагмы. Поддерживая давление с обеих сторон одинаковым и измеряя в этих условиях количество протекающей в единицу времени жидкости, легко определить скорость электроосмоса.

Приближенное теоретическое рассмотрение электроосмоса можно провести следующим образом. Пусть жидкость, содержащая ионы (например, раствор электролита), находится в капилляре радиуса  $R$ . На границе раздела фаз вдоль стенок капилляра существует двойной электрический слой с эффективной толщиной диффузной части  $d$ . Предполагая, что  $d \ll R$ . Вблизи

стенки скорость течения жидкости равна нулю, а с той стороны двойного слоя, которая обращена к раствору, эта скорость равна скорости течения всей массы жидкости  $V$ . Если предположить, что градиент скорости в двойном слое постоянный, то он равен  $V/d$ . Тангенциальная сила трения, действующая на единицу поверхности, составляет  $\eta \left( \frac{V}{d} \right)$ , где  $\eta$  – коэффициент вязкости. Вызывающая движение электрическая сила, действующая на единицу поверхности, равна  $E\sigma$ , где  $E$  – напряженность однородного внешнего поля,  $\sigma$  – плотность электрического заряда на поверхности, вдоль которой происходит движение. В стационарных условиях  $\eta \left( \frac{V}{d} \right) = E\sigma$ , откуда

$$V = E\sigma d / \eta \quad (59)$$

Учитывая выражение для электрокинетического потенциала (58), уравнение (59) можно записать в виде

$$V = \left( \frac{\varepsilon \zeta}{4\pi \eta} \right) E \quad (60)$$

Величину  $U = \frac{\varepsilon \zeta}{L\pi \eta}$ , не зависящую от внешнего поля, называют электроосмотической подвижностью. Более строгое рассмотрение электроосмоса приводит к тому же результату.

Если дать жидкости скопиться по одну сторону диафрагмы или в одном из колен U-образного капилляра, то гидростатическое давление будет создавать обратное течение, так что в конце концов суммарный поток жидкости через поперечное сечение обратится в нуль. Согласно формуле Пуазейля, гидродинамический поток жидкости через капилляр

$$Q_{\Gamma} = \pi R^4 P / 8\eta l \quad (61)$$

где  $l$  – длина горизонтального участка капилляра;

$P$  – перепад давления.

С другой стороны, электроосмотический поток

$$Q_{\ominus} = \pi R^2 V \quad (62)$$

Поскольку в стационарных условиях эти потоки должны уравниваться, для стационарного перепада давления  $P$  (электроосмотическое давление) с учетом уравнения (62) найдем:

$$P = \frac{2\zeta \varepsilon}{\pi R^2} V \quad (63)$$

где  $V=El$  – падение потенциала вдоль длины капилляра.

Заметим, что в рассматриваемых условиях установившееся равновесие имеет динамический характер: около стенок капилляра жидкость движется вместе с ионами двойного слоя, а вблизи оси трубки такое же количество жидкости движется в обратном направлении. Этот вывод, а также соотношения находятся в согласии с экспериментом. Для диафрагмы, представляющей собой по существу совокупность капилляров, можно приближенно пользоваться формулой (63), заменив  $\pi R^2$  на  $S$  – суммарную площадь поперечного сечения по всем капиллярам. Соотношения (58) и (63) могут быть использованы для экспериментального измерения величины  $\xi$ .

Электроосмос широко применяется для решения многих практических задач. Например, при возведении плотин, дамб и других гидротехнических сооружений путем намыва грунта из водоемов возникает необходимость быстрого удаления избыточной влаги. Для этого в намывтый грунт вводят металлические перфорированные электроды (иглофильтры), соединенные поочередно с различными полюсами внешнего источника тока. Включение электрического тока вызывает электроосмотический перенос воды к катодам, откуда ее удаляют откачиванием; твердая масса отжимается к аноду вследствие электрофореза. Метод используют для осушения заболоченных участков местности при прокладке транспортных магистралей, для осушки торфа, для обезвоживания бревен (топляков), для устранения прилипания грунта к ковшам экскаваторов. В этом случае прохождение тока через ком находящегося в ковше грунта образует «водяную смазку» на границе со стенкой ковша, соединенного с катодом. Разрабатываются способы интенсификации добычи нефти путем использования электроосмоса в процессе вытеснения нефти водой

из коллекторов. Успешными оказываются и попытки использовать электроосмос для осушки стен сырых зданий. Путем закладки гальванических элементов в стену здания создается электроосмотический поток, направленный восходящему потоку влаги, обусловленному капиллярным поднятием.

Электроосмос применяют для очистки коллоидных растворов от примесей (например, получение чистой окиси алюминия из алюминатов); для очистки глицерина, сахарных спиртов, желатина, воды и др. Электроосмос используют при дублении кожи, что сокращает длительность процесса в десятки раз, а также при окраске некоторых материалов.

## **7 Устойчивость дисперсных систем**

**Основные положения. Коагуляция гидрофобных коллоидов.**

**Кинетика быстрой коагуляции. Теория устойчивости гидрофобных коллоидов ДЛФО. Кинетика медленной коагуляции.**

**Обратимость коагуляции. Пептизация. Примеры пептизации.**

**Образование почв. Эмульсии. Стабилизация и разрушение эмульсий**

Проблема устойчивости – это проблема «жизни и смерти» дисперсной системы. Неизменность во времени основных параметров системы (дисперсности и равновесного распределения дисперсной фазы в среде) составляют сущность проблемы.

Лиофильные системы (молекулярные коллоиды, глины, мыла) диспергируются самопроизвольно, образуя термодинамические устойчивые коллоидные растворы. В этом процессе свободная энергия системы уменьшается:

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S < 0 \quad (64)$$

Использование этого условия в качестве критерия лиофильности (Ребиндер П.А.) позволяет провести вполне четкую количественную границу между двумя классами дисперсных систем.

Увеличение энтропии в процессе диспергирования обычно уменьшает  $G$ , система проходит к более вероятному ( $S=K\ln W$ ) равномерному распределению дисперсной фазы в среде (энтропия смешения  $\Delta S > 0$ ).

Баланс внутренней энергии  $\Delta U$  в этом процессе складывается из затраты энергии на разрыв молекулярных связей с образованием новой поверхности (работы когезии) и выигрыша за счет межфазного сольватационного взаимодействия.

Для лиофильных систем, если  $\Delta U > 0$  ( а тем более, если  $\Delta U < 0$ ), но  $T\Delta S > \Delta U$ , то критерий (64) выполняется.

Усиление взаимодействия дисперсной фазы со средой (лиофильности) способствует самопроизвольному диспергированию.

В работах Ребиндера и Щукина, развитых далее Русановым и Куни [2,8] на основе объединения гетерогенной трактовки дисперсных систем («фазовый» метод) и гомогенной («квазистатический» метод), где частицы рассматриваются в качестве молекул, получены выражения для химических потенциалов и других термодинамических параметров частиц; показано, что самопроизвольное диспергирование конденсированных фаз возможно, если возрастание свободной энергии компенсируется ростом энтропии смешивания. Необходимым условием, как показывают расчеты, для этого является весьма малое значение  $\sigma$ .

Так, в первом приближении, работа образования сферической частицы ( $4\pi r^3\sigma$ ) равна кинетической энергии частицы ( $\sim kT$ ), откуда для  $r = 10^{-6}$  см  $\sigma \approx 10^{-2}$  эрг/см<sup>2</sup>. Наблюдаемые случаи самопроизвольного диспергирования при значительных  $\sigma$  (10 эрг/см<sup>2</sup>) и малых значениях энергии межфазного взаимодействия ( $W_a$ ), например, монокристаллов Sn и Zn в жидком Ga, объясняют уменьшением внутренней энергии кристалла за счет снятия упругих напряжений.

Таким образом, самопроизвольно диспергирующиеся системы определяются как лиофильные.

Лиофобные коллоиды характеризуются значительно большей энергией связи внутри дисперсной фазы ( $W_c$ ), чем энергия межфазного взаимодействия ( $W_a$ ), и эта разность не компенсируется энтропийным фактором; для них:

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S > 0 \quad (65)$$

В этом случае диспергирование совершается либо за счет внешней работы, либо за счет других процессов, протекающих в системе спонтанно (например, химических). Образующиеся дисперсии термодинамически

неустойчивы (малому значению  $Wa$  отвечают высокие значения  $\sigma$  на межфазной границе).

Системы, не диспергирующиеся самопроизвольно ( $\Delta G > 0$ ), определяются как лиофобные коллоиды, хотя для них характерна определенная степень лиофилизации.

Понятия лио(гидро)фильность, лио(гидро)фобность в силу исторических причин неоднозначны в применении к различным явлениям. В случае смачивания лиофильными являются поверхности раздела, для которых краевой угол  $\theta < 90^\circ$ ; для флотации лиофильность определяется более жестко:  $\theta = 0$ ; в явлениях устойчивости лиофильность определяется не только свойствами жидкости и взаимодействием ее с твердой фазой, но и работой когезии твердой фазы.

Например, поверхность кварца хорошо смачивается водой, но кристалл горного хрусталя самопроизвольно не диспергируется ни в воде, ни в водных растворах. Леофобных систем подобного типа (окислов, нерастворимых солей и др.) чрезвычайно много. Их называют лиофилизированными – лиофобные дисперсные системы с лиофильной поверхностью раздела фаз.

Многие лиофобные коллоидные системы ( $\Delta G > 0$ ) оказываются устойчивыми кинетически, не изменяясь в течение длительного времени (иногда десятилетиями). Очевидно, эти системы находятся в метастабильном состоянии, когда потенциальный барьер, препятствующий агрегации частиц, достаточно высок. Для уяснения причин относительной устойчивости таких систем следует определить о каком виде устойчивости идет речь. Понятие о различных видах устойчивости – седиментационной (кинетической) и агрегативной – было введено Песковым и дополнено понятием фазовой устойчивости (Дерягиным).

Седиментационной называется устойчивость дисперсной фазы по отношению к силе тяжести. Нарушение ее и разрушение системы может быть вызвано:

– седиментацией частиц, приводящей к оседанию (или всплыванию) дисперсной фазы. Высокодисперсные системы – кинетически устойчивы; для них характерно установление диффузно-седиментационного равновесия;

– изотермической перегонкой мелких частиц вещества дисперсной фазы в более крупные с последующей седиментацией;

– потерей агрегативной устойчивости в результате объединения частиц, приводящего к коагуляции дисперсной фазы. Объединение частиц силами молекулярного притяжения приводит к структурированной системе, обладающей фазовой устойчивостью.

Коагуляция – процесс слипания частиц, образования более крупных агрегатов с потерей седиментационной и фазовой устойчивости и последующим разрушением дисперсной системы. Коагуляты, возникающие в результате потери агрегативной устойчивости, представляют собой осадки (или всплывающие образования) различной структуры – плотные, творожистые, хлопьевидные, волокнистые, кристаллоподобные.

Структура коагуляторов в лиофобных системах определяется степенью сольватации, которая может изменяться от типично лиофобных коллоидов (гидрозоли металлов) до систем сильно лиофилизированных в результате адсорбции ПАВ или ВМС.

На основании многочисленных, главным образом, качественных наблюдений предполагают два основных фактора агрегативной устойчивости – электростатический барьер, обусловленный силами отталкивания, и барьер адсорбционно-сольватный, окружающий частицу и сближающий ее с другими частицами. В лиофилизированных системах второй фактор доминирует и обеспечивает устойчивость систем с высоким содержанием дисперсной фазы. Следует отметить, что увеличение заряда и потенциала поверхности способствует развитию сольватных оболочек и адсорбции стабилизаторов.

Причины, вызывающие коагуляцию весьма многообразны. Воздействия электромагнитных полей, жестких излучений, механические и химические приводят к нарушению агрегативной устойчивости и к коагуляции. Все эти

воздействия обладают общим свойством – они разрушают энергетический барьер и в процессе коагуляции метастабильная система переходит в более устойчивое состояние.

Все без исключения сильные электролиты вызывают коагуляцию при увеличении концентрации их в растворе до некоторого критического значения  $C_K$ . Коагулирующее действие электролитов связано со сжатием диффузной части двойного электрического слоя на поверхности дисперсных частиц (т.е. с уменьшением электрокинетического потенциала) и одновременным снижением лиофильности их поверхности (поверхностно-активные неэлектролиты иногда способствуют коагуляции, снижая лиофильность частиц). Наименьшая концентрация электролита, вызывающая коагуляцию за определенный (обычно короткий) промежуток времени, называется порогом коагуляции ( $\gamma$ ). Для различных электролитов величины порогов коагуляции могут сильно варьировать, даже если они найдены для одной и той же коагулируемой системы. Теоретическими расчетами показано, что отношения порогов коагуляции  $\gamma$  одно-, двух- и трех- зарядных ионов при прочих равных условиях обратно пропорциональны шестой степени величины заряда:

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6}$$

В среднем можно считать, что концентрации электролитов, соответствующие порогу коагуляции с однозарядными ионами в 60 раз выше, чем с ионами двухзарядными, и приблизительно в 750 раз выше, чем с ионами трехзарядными (правило значности или правило Шульца и Гарди).

Многочисленные исследования на гидрофобных коллоидах [Au, S, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.] показали, что:

– коагулирующей частью электролита является один из его ионов; при этом поры коагуляции тем меньше, чем выше валентность коагулирующего иона;

– коагулирующий ион всегда несет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы, и коагуляция наступает в тот момент, когда заряд частицы становится равным нулю, т.е. в изоэлектрической точке.

Все эти приближенные закономерности нарушаются, если добавленные электролиты химически взаимодействуют с коллоидными частицами, образуя с ионами коллоидного раствора нерастворимые соединения. При коагуляции смесью электролитов их влияние может суммироваться (аддитивность), ослабляться (антагонизм) или усиливаться (синергизм). Трех- и четырехвалентные коагулирующие ионы способны изменять знак заряда ядра коллоидных частиц, в связи с чем при изменении концентрации этих ионов в коллоидном растворе наблюдается две зоны коагуляции и, соответственно, два порога коагуляции (неправильные ряды), обусловленные действием ионов с разным знаком заряда.

Определение величины порога коагуляции, осложняется явлением привыкания, которое состоит в том, что при добавлении электролита небольшими порциями порог коагуляции выше, чем при внесении всего электролита сразу. Наблюдается и обратное явление, когда порог коагуляции при постепенном введении электролита ниже, чем при быстром добавлении его (отрицательное привыкание).

Количественная мера процесса коагуляции – скорость коагуляции:

$$V = - \frac{d\vartheta}{dt} \quad (66)$$

представляющая собой изменение числа частиц ( $\vartheta$ ) во времени. Оценка значения скорости ( $V$ ) весьма существенна не только для теории, но и для практики.

Исследования зависимости скорости коагуляции ( $V$ ) от концентрации электролита ( $c$ ) показывают, что если  $c$  мало, то  $V=0$ . Далее, в узком интервале концентраций, наблюдается быстрый рост  $V$  до некоторого значения, не изменяющегося с дальнейшим увеличением  $c$ . Выделяют три четко разграниченных зоны:

- устойчивости;
- медленной коагуляции (с порогом  $S_{к. м.}$ );
- быстрой коагуляции (с порогом  $S_{к. б.}$ ).

Наблюдаемую закономерность можно объяснить таким образом: макроскопический процесс диффузии складывается из случайных блужданий отдельных частиц, обладающих статистически близкой к  $kT$  энергией. Для наиболее «горячих» частиц случайные сближения приведут к соединению, если их кинетическая энергия окажется большей, чем высота энергетического барьера. Вероятность эффективных актов увеличивается с ростом концентрации и при  $C > S_{к. б.}$  барьер снижается настолько, что его преодолевают все частицы; вероятность эффективных взаимодействий становится равной единице и с дальнейшим ростом  $C$  более не изменяется. Число соударений в этой области зависит только от концентрации частиц  $\nu$  и их скорости.

Область быстрой коагуляции определяется как область, в которой все соударения эффективны. Вычисления скорости для этой области упрощаются и сводятся к подсчету числа столкновений. Немало трудностей возникает при учете столкновений не только первичных частиц, но и более сложных, образующихся в процессе коагуляции. Эта задача была решена Смолуховским (1916). На основе рассмотрения диффузии частиц он предложил количественную трактовку кинетики быстрой коагуляции.

Процесс коагуляции протекает как бимолекулярная реакция:

$$- \frac{d\vartheta}{dt} = K\vartheta^2 \quad (67)$$

где  $K = 8\pi RD$

Интегрирование (67) с граничным условием  $\vartheta = \vartheta_0$  при  $t=0$  и введением параметра  $\tau = \frac{1}{K\vartheta_0}$  дает формулу уменьшения числа частиц во времени

$$\vartheta = \vartheta_0 \left( 1 + \frac{t}{\tau} \right), \quad (68)$$

из которой следует, что  $\tau$  – время, за которое начальное число частиц уменьшается вдвое (при  $t=\tau$   $\vartheta = \vartheta_0 / 2$ ). Эта величина называется периодом коагуляции и является функцией  $D$  и  $R$ . Поскольку эти величины взаимосвязаны уравнением Эйнштейна, подставляя  $D$ , находим:

$$\tau = \frac{3\eta}{8kT\vartheta_0} \quad (69)$$

Из этого выражения видно, что период коагуляции  $\tau$  зависит только от исходной концентрации частиц  $\vartheta_0$ , вязкости среды  $\eta$  и температуры  $T$ .

Экспериментальное подтверждение теории быстрой коагуляции (многочисленные исследования) – прекрасное доказательство правильности представлений теории диффузии и броуновского движения.

Медленная коагуляция может быть объяснена неполной эффективностью столкновений, вследствие существования энергетического барьера. Введение в формулы быстрой коагуляции доли эффективных соударений ( $\alpha$ ), сделанное Смолуховским, не приводит к согласию теории с опытом.

Теория, разработанная Фуксом Н.А. (1934), учитывает взаимодействия частиц путем введения в кинетическое уравнение градиента потенциальной энергии  $dU/dr$ .

Физический смысл этого члена заключается в том, что поток, проходящий через энергетический барьер, определяется крутизной барьера или «ямы» ( $dU/dr > 0$ ) и уменьшается (в первом случае) или увеличивается в  $W$  раз по сравнению с потоком в отсутствие поля. Решение приводит к следующему выражению:

$$W \approx \frac{1}{2 \alpha a} \exp(U/KT), \quad (70)$$

где  $W$  – коэффициент замедления коагуляции или фактор устойчивости, показывающий, во сколько раз уменьшается скорость процесс по сравнению с быстрой коагуляцией:

$$W = \left( \frac{d\theta}{dt} \right)_s / \left( \frac{d\theta}{dt} \right)_m \quad (71)$$

Из (70) видно, что коагуляция резко замедляется с ростом высоты энергетического барьера  $U$  (выраженного в единицах  $kT$ ), а также с увеличением толщины диффузного слоя и с уменьшением радиуса частицы.

В ряде случаев между агрегированными частицами в коагуляте остаются тончайшие прослойки дисперсионной среды. Это определяет малую прочность коагуляционного сцепления и возможность разделения агрегатов (свежих осадков, в которых еще не произошла перекристаллизация) на первичные частицы, т.е. обратного перехода коагулята в состояние золя под влиянием механического воздействия или образования адсорбционных слоев. Пептизацией или дезагрегацией называется процесс, обратный коагуляции, а именно – переход коагулята в золь. Этот процесс отличается от диспергирования твердой фазы тем, что энергия затрачивается на работу против межмолекулярных, а не химических сил.

Пептизация тем более вероятна, чем более лиофилизирован исходный золь и чем меньше времени прошло с момента коагуляции. С течением времени происходит «срастание» частиц, уменьшается дисперсность и поверхностная энергия. В этом случае коагуляция принимает необратимый характер и пептизация исключается.

Таким образом, коагуляция представляет собой процесс, характеризующийся относительной обратимостью, в определенных условиях может идти не до конца, но с установлением динамического равновесия золь - агрегаты. Такое равновесие в принципе существует всегда (как и химическое гетерогенное равновесие: твердая фаза – раствор) и сдвигается тем сильнее влево, чем меньше глубина потенциальной ямы образования агрегата.

Коагуляция очень распространена в природных и применяемых в технике дисперсных системах. Она играет важную роль в геологических и почвенных процессах, в биологических и метеорологических явлениях. Явления коагуляции представляют интерес в связи с вопросами агрегативной устойчивости многих дисперсных систем (коллоидных растворов, суспензий

различных веществ, продуктов питания и лекарственных веществ). Коагуляция широко применяется в разнообразных технологических процессах (очистка питьевой воды, деэмульгирования нефти и др.). Проиллюстрируем многообразия и сложности коагуляционных явлений на процессах почвообразования.

Например, подзолистые почвы (северные районы России) образуются в условиях малого содержания органических остатков (гуминовых веществ) и большой влажности, вымывающей окислы основного характера ( $\text{RO}$  и  $\text{R}_2\text{O}$ ). Частицы окислов типа  $\text{R}_2\text{O}_3$ , высокодисперсные и покрытые гуминовыми кислотами (защитные коллоиды) также вымываются. Остающиеся коагели (структурообразованные коагуляты, близкие по свойствам к гелям) характеризуются высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  и малым количеством питательных веществ.

Наоборот, черноземные почвы средней полосы РСФСР образуются в условиях малой влажности. Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  не вымываются и, взаимодействуя с гуминовыми кислотами, образуют нерастворимые высокомолекулярные коллоидные частицы – гуматы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . В процессе взаимной коагуляции положительно заряженных частиц  $\text{R}_2\text{O}_3$  с отрицательно заряженными гуматами  $\text{SiO}_2$  возникают структурированные коагели, составляющие основу для образования плодородной почвы.

Коагуляционные представления позволяют обосновать генезис и других типов почв, в частности, иловых в дельтах рек. Например, после слияния двух рек, вода Нила продолжает оставаться мутной, так как концентрация солей в воде Голубого Нила не достигает порога коагуляции, соответствующего сильно гидрофилизированным частицам, содержащимся в воде Белого. Коагуляция наступает только в устье, где речная вода встречается с солеными водами Средиземного моря ( $C > C_K$ ). Остановка течения способствует седиментации коагулированных агрегатов, приводящей к образованию

плодородной дельты. На этом примере видна огромная роль коагуляционных процессов в создании очагов человеческой цивилизации (в дельтах Нила, Волги, Дона, Дуная и других великих рек).

Эмульсии – дисперсные системы с жидкой поверхностью раздела между двумя несмешивающимися друг с другом фазами: жидкость 1 (например, вода) – жидкость 2 (органическая жидкость – «масло»). Возможно существование эмульсий двух типов – прямых эмульсий типа «масло в воде» (М/В) и обратных эмульсий типа «вода в масле» (В/М). К эмульсиям можно также отнести системы жидкость – газ; таковы эмульсии капелек жидкости в газе в виде аэрозоля – тумана, или эмульсии свободных пузырьков газа в жидкости (при большом числе пузырьков они контактируют друг с другом через тонкие жидкие пленки и образуют связанные системы – пены). Вследствие полной легкоподвижности молекул жидкости и жидких поверхностей раздела капли эмульсии под действием молекулярных сил принимают сферическую форму, которая, однако, искажается, когда содержание дисперсной фазы в эмульсии превышает по объему 74,2% и глобулы начинают касаться друг друга. Такая, так называемая спумоидная (пенообразная), форма эмульсии, когда глобулы разделены очень тонкими прослойками среды, свойственна предельно концентрированным высокоустойчивым эмульсиям.

Для придания агрегативной устойчивости эмульсии при обычных и особенно при высоких концентрациях дисперсной фазы необходима их стабилизация, которая определяется исключительно эффективностью действия поверхностно-активных веществ – эмульгаторов. Действие эмульгаторов вызывается тем, что, сосредоточиваясь на поверхности разделов двух жидких фаз, образующих эмульсию, они препятствуют обратному слиянию (коалесценции) капель, возникающих при диспергировании одной жидкости в другой. Стабилизация всегда сопровождается снижением межфазного поверхностного натяжения  $\sigma_{1,2}$  и увеличением дисперсности глобул, поэтому вместе с агрегативной повышается и кинетическая устойчивость эмульсии.

Процесс гомогенизации эмульсии (например, молока), заключающийся в дополнительном энергичном механическом воздействии на готовую эмульсию, не только повышает ее дисперсность, но делает ее более монодисперсной и тем самым задерживает ее расслаивание (образование «сливок»).

Если величина  $\sigma_{1,2}$  при больших концентрациях эмульгатора снизится до очень низких значений (порядка долей эрг/см<sup>2</sup>), то самопроизвольно образуются бесконечно устойчивые эмульсии (например, технические смазочно-охлаждающие эмульсии, так называемые эмульсола).

Гидрофильные растворимые в воде эмульгаторы (олеат натрия, алкилсульфаты, алкилсульфонаты и др.) образуют устойчивые эмульсии только типа «масло в воде», олеофильные, растворимые в органических средах (олеат кальция), – только типа «вода в масле». Если посредством химической реакции, вводя в водную фазу ионы  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и т.д.) превратить олеат натрия в олеат кальция, то произойдет обращение фаз эмульсии, т.е. переход от типа М/В к типу В/М. Тип и устойчивость эмульсий зависят также от соотношения объемов фаз. Поэтому целесообразно использовать малые объемы дисперсной фазы, вводя их последовательно при энергичном диспергировании. Именно прием постепенного эмульгирования и является основным способом получения высококонцентрированных (предельных) технических эмульсий (иногда даже с содержанием 99% дисперсной фазы). В таких эмульсиях соприкасающиеся деформированные глобулы малоподвижны, дисперсионная среда существует только в форме таких пленок между ними, и вся эмульсия обладает высокой вязкостью и упругостью формы (твердообразная). Аналогичные явления обращения фаз могут происходить в эмульсиях, стабилизированных твердыми эмульгаторами.

Часто возникает необходимость разрушить эмульсию. Прямые эмульсии, стабилизированные ионогенными эмульгаторами, можно разрушить добавлением электролитов с поливалентными ионами. Такие электролиты не только сжимают двойной электрический слой, но и переводят эмульгатор в

малорастворимую в воде форму. Эмульгатор можно нейтрализовать другим эмульгатором, способствующим образованию эмульсий обратного типа. Можно добавить вещество более поверхностно-активное, чем эмульгатор, которое само не образует прочных пленок. Например, спирты (амиловый и другие) вытесняют эмульгаторы и способствуют коалесценции капель эмульсии. Эмульсию можно разрушить повышением температуры, центрифугированием, фильтрованием через пористые материалы, которые смачиваются дисперсионной средой, но не смачиваются веществом дисперсной фазы, электрическими методами и др.

Эмульсии широко распространены в природе и в различных отраслях хозяйства. Природными эмульсиями являются молоко, сливки, яичный желток и др. К ним относятся такие продукты, как майонез, маргарин, простокваша, соусы, сливочное масло. Многие лекарства готовят в виде эмульсий: внутрь принимают эмульсии М/В, а наружные средства обратные эмульсии В/М.

Техническое значение эмульсий очень велико. Процессы эмульгирования (часто сопутствующие им по технологии процессы деэмульгирования) играют основную роль при мыловарении, при обезвоживании сырых нефтей и очистке нефтяных танкеров, в технологии производства пищевых продуктов, получения консистентных смазок, режущих и охлаждающих жидкостей для металлообработки и т.п.

## **8 Структурообразование в дисперсных системах**

**Основные понятия и идеальные законы реологии. Классификация дисперсных систем по структурно-механическим свойствам. Факторы, определяющие прочность структур и механизм структурообразования. Образование структур в некоторых твердых телах. Композиционные материалы.**

Структурообразование в дисперсных системах – возникновение и развитие пространственных структур-каркасов с различной степенью объемного заполнения системы частицами дисперсной фазы. Процессы структурообразования происходят во времени в результате сцепления частиц дисперсной фазы молекулярными силами различной природы. В коллоидной химии понятия структуры и структурообразования принято связывать с коагуляцией, в процессе которой происходит образования пространственной сетки из частиц дисперсной фазы с резким увеличением прочности системы. Появление и характер структур, как правило, определяют по механическим свойствам систем, важнейшими из которых являются вязкость, упругость, пластичность, прочность. Эти свойства часто называют структурно-механическими. Исследовать изменения структурно-механических свойств позволяют методы реологии – науки о деформациях и течении материальных систем. В реологии механические свойства материалов представляют в виде реологических моделей, в основе которых лежат три основных идеальных закона, связывающих напряжение с деформацией.

Анализ многообразных свойств структур в дисперсных системах позволил П.А. Ребиндеру разделить их на два основных класса конденсационно-кристаллизационные и коагуляционные.

В условиях коагуляции между частицами, разделенными тонкими прослойками дисперсионной среды, действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы с энергией связи, не превышающей по порядку величины энергию теплового

движения. При этом образуются обратимо разрушающиеся тиксотропные структуры, обладающие сравнительно малой прочностью.

Тиксотропия – характерное свойство коагуляционных структур, т.е. пространственных сеток, образованных твердыми частицами, соприкасающимися лишь в отдельных точках через тончайшие прослойки жидкой среды. Такие структуры сравнительно легко разрушаются при механических воздействиях, но при пребывании в покое через некоторое время вновь восстанавливаются в результате повторного сцепления частиц, которому способствует их тепловое движение. Совершенная тиксотропия коагуляционных структур позволяет подвергать их разрушению неограниченное число раз, причем их свойства всегда полностью восстанавливаются.

Примерами типичных тиксотропных структур являются системы, образующие при коагуляции водных коллоидных дисперсий гидроокиси железа, гидроокиси алюминия, пятиокиси ванадия, суспензий бентонита, каолина. Механические свойства тиксотропных структур, по П.А. Ребиндеру, могут быть охарактеризованы значениями трех параметров: наибольшей эффективной вязкости  $\eta_0$  практически неразрушенной структуры, наименьшей эффективной вязкости предельно разрушенной структуры  $\eta_m$  и предельным напряжением сдвига  $P_0$ .

При малых значениях  $P$ , при полном покое или при очень медленном течении, структура обладает свойствами твердого тела. При значениях напряжения сдвига, заметно превышающих  $P_0$ , система оказывается предельно разрушенной и представляет собой жидкость с небольшой вязкостью.

Тиксотропия дисперсных систем имеет большое практическое значение. Тиксотропными свойствами должны обладать консистентные смазки, лакокрасочные материалы, керамические массы, промывные растворы, применяемые при бурении скважин, многие пищевые продукты.

Тиксотропными свойствами, некоторой эластичностью и пластичностью обладают типичные гели, т.е. дисперсные системы с жидкой или газообразной дисперсионной средой и образуемой частицами дисперсной фазы пространственной сеткой (структурой).

Гели образуются из золь при их коагуляции в результате молекулярного сцепления частиц дисперсной фазы и развития пространственной сетки. Гели образуются в результате коагуляции золь без расслоения, с отверждением первоначально жидкой системы в целом. Типичные гели образуются уже при очень малом содержании дисперсной фазы, например, при 0,05% в гидрозоль пятиоксида ванадия в результате добавления гелеобразующих (коагулирующих) электролитов наступает полное отверждение. Если золь или коллоидная суспензия являются достаточно лиофильными, то образуется типичный гель, называемый лиогелем; при этом не происходят разделения фаз с появлением осадка, и вся дисперсионная жидкая среда удерживается механически в ячейках коагуляционной структуры. Частицы дисперсной фазы в гелях, как и в золях, могут быть кристалликами ультрамикроскопических или микроскопических размеров. Переход золь – гель не является фазовым превращением, при этом не происходит разделения фаз с появлением осадка. Он не сопровождается заметным тепловым эффектом, так как сцепления частиц при образовании геля происходит по весьма малым участкам поверхности, и даже на этих участках уменьшение поверхностной энергии мало. Частицы слабо связываются через остаточные тонкие прослойки жидкой среды, что и является причиной тиксотропии, пластичности и сравнительно малой прочности структуры геля. Количество дисперсионной среды, прочно связанной поверхностью частиц дисперсной фазы, практически не изменяется при переходе золь – гель, и вся жидкость иммобилизованная, т.е. отвержденная в структуре геля, является свободной и удерживается механически в ячейках коагуляционной структуры. При высушивании или уплотнении прочность геля возрастает и тиксотропные свойства теряются. Разрушение структуры становится необратимым, гель превращается в твердое

роговидное, тонкопористое тело – конденсационную или кристаллизационную структуру ксерогеля. Такие пористые тела (к ним относятся различные сорбенты, многие катализаторы и их носители) иногда называют аэрогелями; в них дисперсионной средой является газ (воздух).

Силы, связывающие частицы дисперсной фазы в структуре геля при достаточной рыхлости структуры, ее малой прочности, могут вызывать постепенное уплотнение геля, что приводит к выделению жидкости из пор геля, уменьшающегося в объеме (синерезис). Этот процесс и выражается в так называемом «старении» гелей – длительном изменении их свойств со временем. Обратный процесс перехода геля в золь под действием физико-химических факторов называют пептизацией.

Гели часто отождествляют со студнями высокомолекулярных соединений. Однако, в отличие от гелей (двухфазных структурированных дисперсных систем), студни являются однофазными системами – достаточно концентрированными истинными растворами полимеров. Они характеризуются развитием пространственной сетки, образованной взаимодействием макромолекул (как, например, в процессах вулканизации), а в ряде случаев связанной с пространственной полимеризацией (как в студнях кремнекислоты в воде). Студни, в которых макромолекулы связаны в пространственную сетку слабыми силами, обладают тиксотропией и повышенной эластичностью из-за гибкости макромолекул. Высокопрочные студни, структура которых обусловлена химическими связями, возникшими в результате пространственной полимеризации (так называемая конденсационная структура) разрушаются внешними силами необратимо, т.е. лишены тиксотропии. Типичным примером студней с конденсационной структурой являются ионообменные смолы. К гелям можно отнести торф, уголь, древесину, картон, бумагу, адсорбенты, катализаторы, ткани, кожу, зерно, глину, почвы и др.

К структурообразованию принадлежит и такое явление, как денатурация, характерная для белковых соединений. Под денатурацией понимают необратимое осаждение и свертывание белка, при котором

нарушаются специфическая конфигурация, укладка цепей макромолекул и соответственно их конформация. Например, необратимо осаждается альбумин спиртом, под действием тепловой денатурации происходит образование студня из яичного белка.

В конденсационных (кристаллизационных) дисперсных структурах энергия связи велика – соответствует химическим связям, определяющим прочность тела. Таковы структуры твердения минеральных вяжущих веществ – цементов, образующиеся при срастании кристаллов новой (гидратной) фазы, возникающей из пересыщенного раствора при взаимодействии воды с вяжущим веществом. К этой же группе высокопрочных необратимо разрушающихся, т.е. нетексотропных структур, относятся и структуры керамических твердых тел с различной пористостью, образующиеся спеканием уплотненных коагуляционных структур, а также предельно плотные структуры твердых тел, закристаллизовавшихся из расплава, и закристаллизованные стекла – ситаллы.

Монокристаллическое состояние веществ в природе встречается довольно редко. Строение их отличается дальним порядком, заключающимся в строго определенном расположении атомов или молекул по всему монокристаллу. Регулярное строение обуславливает наличие в кристаллах плоскостей спайности. Монокристалл вдоль этих плоскостей имеет наименьшую прочность. Типичным примером таких веществ могут служить слюда, графит, сульфид молибдена.

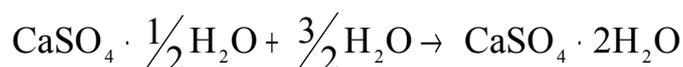
При поликристаллическом строении плоскости спайности не совпадают в разных зернах, поэтому пределы упругости и прочности поликристаллической структуры значительно выше, чем у монокристалла. Прочность частиц и материала из них возрастает с увеличением степени раздробленности, что отвечает крылатой фразе – «путь к прочности материалов лежит через их разрушение». Не умаляя значения перечисленных факторов в обеспечении прочности структур, следует подчеркнуть, что основная роль в формировании механических свойств тел принадлежит межчастичным взаимодействиям: качеству взаимодействия и его силе.

Как следует из выше сказанного, прочность коагуляционных структур значительно ниже прочности структур с непосредственным сцеплением частиц между собой. Прослойки среды в местах контактов обеспечивают подвижность элементов структуры. Материалы обладают пластичностью и способностью к ползучести при небольших напряжениях сдвига. Изменяя толщину прослоек среды, можно регулировать механические свойства коагуляционной структуры материала.

Реальные процессы структурообразования конденсационно-кристаллизационных систем могут происходить по разным механизмам одновременно. Точечные, а затем и фазовые контакты возникают при удалении дисперсионной среды или ее связывании (образование гидратов). Интересен механизм, называемый «снежным». Когда частицы фазы оплавляются, жидкость благодаря смачиванию под действием капиллярных сил стремится заполнить поры между частицами и уходит внутрь тела, обеспечивая их связывание (то же самое происходит, когда мы держим в руках комки снега).

Возникновение фазы из перенасыщенных растворов лежит в основе образования конденсационно-кристаллизационных структур при твердении минеральных вяжущих материалов. Исходное сырье в порошкообразном состоянии смешивают с водой до получения тестообразной массы, которая через некоторое время твердеет. При изготовлении бетонов и других строительных материалов вяжущие вещества смешивают с различными минеральными наполнителями (гравий, песок, шлак, щебень), а затем с водой. В результате затвердевания образуется монолитная масса, в которой частицы наполнителя прочно связаны затвердевшим вяжущим веществом. В качестве минеральных вяжущих используют оксиды кальция и магния с примесями кремнезема  $\text{SiO}_2$  и глинозема  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , различные цементы. Механизм твердения затворенных вяжущих материалов можно представить на примере алебаstra. При растворении полуводного гипса, который всегда находится в избытке в твердой фазе, получается раствор, пересыщенный по отношению к менее

растворимому двуводному гипсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Вследствие пересыщения раствора в нем происходит самопроизвольное образование зародышей – кристалликов двуводного гипса. Пересыщение раствора поддерживается постоянным растворением избытка алебаstra. Процесс идет до тех пор, пока весь гипс не перейдет в дигидрат:



Образование зародышей происходит, как правило, на поверхности частиц наполнителя (гетерогенная конденсация), причем с большей вероятностью в местах контакта между этими частицами. Срастание частиц в кристаллизационную структуру начинается с появлением контактных зародышей – мостиков между образовавшимися кристалликами двуводного гипса или частицами наполнителя. Рост этих зародышей увеличивает площадь контактов между частицами и тем самым прочность структуры.

В физико-химическом отношении бетон представляет собой трехфазную, полидисперсную, полиминеральную систему, в образовании и развитии структурных свойств которой большое значение на всех стадиях имеют коллоидно-химические процессы. При взаимодействии тонкомолотого порошка цемента с водой развиваются экзотермические реакции гидратации цемента, сопровождающиеся возникновением новообразований, постепенно заполняющих, ранее занятые водой. Чем больше степень заполнения этих пространств и последующее уплотнение структуры цементного камня, тем больше плотность бетона. Основным при изготовлении тяжелого бетона является придание ему плотной структуры, обеспечивающей хорошую сопротивляемость материала агрессивным воздействиям внешней среды. Высокая плотность бетона достигается тщательным подбором соотношения его составных частей.

Композиционные материалы представляют собой системы, состоящие из двух или нескольких твердых фаз<sup>1</sup>. Совмещение свойств материалов

---

<sup>1</sup> Одна из фаз является сплошной (дисперсионная среда) и называется матрицей, а другие распределены в ней в виде частиц, волокон, пленок (дисперсная фаза). Дисперсную фазу называют наполнителем (иногда упрочнителем).

используется очень давно (деревянные изделия упрочняют металлическим ободом, мраморные колонны армируют железными прутьями, глину – тростником, бетон с арматурой железных прутьев – железобетон).

В течение 20-го столетия научились совмещать разные материалы в одном, объединяющем свойства исходных компонентов. Композит, как правило, не простая комбинация составных компонентов. Он обладает собственными, только ему присущими свойствами. Эти свойства можно регулировать путем изменения адгезии между компонентами. Для достижения заданных свойств композита большое значение имеют форма и размеры частиц наполнителя.

В закономерностях изменения свойств композиционных материалов много аналогий со структурообразованием в суспензиях. Главное условие для получения композита – адгезия между наполнителем и матрицей. Адгезия обеспечивает распределение нагрузок между обеими фазами, способствует образованию плотных поверхностных слоев на межфазных границах и уплотняет матрицу.

Прочность свойства композитов резко возрастают за счет образования пространственной сетки из частиц дисперсной фазы. Пространственная структура образуется при меньшей концентрации частиц, если они анизометричны по форме. Минеральные наполнители увеличивают жесткость материала, каучукоподобные – придают материалу эластичность, ударную прочность.

К композиционным относятся материалы, полученные методом направленной кристаллизации эвтехнических структур. Монокристаллические и поликристаллические нити (частицы) образуются в процессе твердения материала при соответствующем составе расплава. Таким методом получают металлические, стеклокристаллические материалы (ситаллы), некоторые бетоны и керамика.

К композитам с полимерной матрицей относятся резина и эбонит. При приготовлении резины наряду с другими компонентами, добавляемыми к

каучуку, в качестве наполнителя добавляют сажу, которая резко повышает прочность резины. Иногда вместо обычной сажи применяют белую, представляющую собой гидрофобизированный высокодисперсный  $\text{SiO}_2$ . Матрица эбонита представляет собой сильно завулканизированный сырой каучук, а наполнитель – сажа, пыль измельченного эбонита, антрацитовая пыль и др.

В стеклопластиках стекловолокно армируют обычно эпоксидные и полиэфирные смолы, с которыми обеспечивается удовлетворительная адгезия. Прочность этого материала достигает прочности стали при значительной легкости его. Из стеклопластиков изготавливают баки, трубы, детали для самолетов, автомобилей, вагоны и т.д.

Из композиционных материалов на минеральной основе интересны и перспективны – ситаллы – материалы, получаемые в результате объемной кристаллизации стекла.

Технология производства включает: составление шихты, в которую вводят добавки, вызывающие равномерную кристаллизацию по всему объему; получение стекла; формирование изделий, их отжиг и термообработку по режиму, обеспечивающему необходимый фазовый состав. Некоторые виды ситаллов получают на основе металлургических или топливных шлаков.

Ситаллы обладают высокой твердостью, термостойкостью, химической стойкостью. Они легче алюминия и почти в пять раз прочнее обычного стекла.

Применяют ситаллы для изготовления трубопроводов, химических реакторов, деталей насосов, фильер для формирования синтетических волокон, астрозеркал телескопов; футеровка электролизных ванн; материал для ИК оптики; для пайки и герметизации электровакуумных плат, панелей печатных схем, изоляционных пластин в фотоэлектронных умножителях и др.; шлакоситаллы – для облицовки стен, покрытия полов, защиты строительных конструкций от коррозии и абразивного изнашивания.

## **9 Коллоидно-химические свойства высокомолекулярных соединений и их растворов**

**Общая характеристика высокомолекулярных соединений.**

**Растворы полимеров как коллоидные системы.**

**Набухание и растворение высокомолекулярных соединений.**

Высокомолекулярные соединениями (ВМС) называют вещества, относительная молекулярная масса которых составляет величину от 10000 до нескольких миллионов. Размеры макромолекул в вытянутом состоянии соизмеримы с размерами частиц ультрамикроретерогенных дисперсных систем. ВМС, состоящие из большого числа повторяющихся группировок – звеньев, имеющих одинаковое строение, называют полимерами. Например, поливинилхлорид  $(-CH_2 - CHCl -)_n$ , полиоксиметилен  $(-CH_2 - O -)_n$ , каучук натуральный  $(-CH_2 - C(CH_3) = CH - CH_2 -)_n$  и т.п.

Если макромолекулы ВМС содержат несколько типов повторяющихся группировок, то их называют сополимерами (например, бутадиенстирольный каучук, белки). Часто полимерами называют ВМС, особенно имеющие линейное строение.

Линейные полимеры обладают специфическим комплексом физико-химических и механических свойств. Основные из них:

- способность образовывать высокопрочные анизотропные высокоориентированные волокна или пленки;
- способность давать большие, обратимые деформации (эластичность полимеров);
- растворение, проходящее через стадию набухания.

Весь этот комплекс свойств обусловлен высокой молекулярной массой, цепным строением и гибкостью линейных макромолекул ВМС.

Для получения полимеров используют в качестве исходных веществ ненасыщенные или полифункциональные низкомолекулярные соединения

(мономеры). Основными методами синтеза полимеров являются реакции полимеризации и поликонденсации.

Полимеризация – реакция соединения молекул мономера, приводящая к образованию макромолекул:

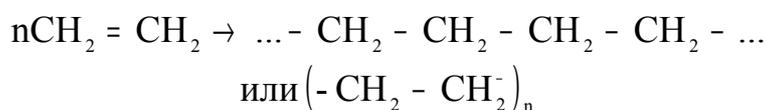


где M – молекула мономера;

$M_n$  – макромолекула, состоящая из n мономерных звеньев;

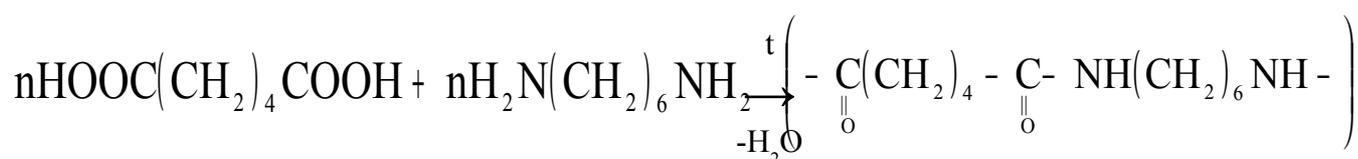
n – степень полимеризации.

Типичным примером является образование полиэтилена из этилена:



Элементарный состав макромолекул (без учета концевых групп) не отличается от состава мономера. В этом состоит одно из существенных отличий полимеризации от поликонденсации.

Поликонденсация – реакция образования макромолекул из би- или полифункциональных соединений, сопровождающаяся отщеплением низкомолекулярных продуктов (спирта, аммиака, воды хлористого водорода и т.д.). Примером может служить образование полиамида (найлона) из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:



Свойства полимера зависят от взаимного n расположения звеньев в макромолекуле, т.е. от ее конфигурации, которая определяет эластические свойства полимера, его способность к кристаллизации и др.

Если молекулы мономера бифункциональны, то образуются линейные полимеры, макромолекулы которых бифункциональны. Если реагирующие молекулы мономеров имеют функциональность больше двух, то функциональность растущей молекулы увеличивается и образуется полимер с

пространственной структурой (сшитые полимеры). При определенных условиях образуются разветвленные полимеры, имеющие промежуточные свойства между линейными и слитными полимерами.

Линейные полимеры обладают эластическими свойствами и хорошо растворяются. Полимеры с пространственной структурой менее эластичны и обладают большей твердостью, полностью утрачивают растворимость и способны лишь набухать с увеличением своего объема.

Макромолекулы в полимере или в его растворе имеют различные конформации. Предельными из них являются вытянутая и глобулярная с плотностью близкой к плотности полимера. При взаимодействии макромолекул образуются ассоциаты (надмолекулярные структуры) разных размеров и формы.

Полимеры с ионогенными группами называют полиэлектролитами. Они подразделяются на поликислоты, полиоснования и полиамфолиты. Примером пространственно сшитых полиэлектролитов являются ионообменные смолы.

По своему происхождению ВМС делятся на природные, например, белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза, природные смолы, натуральный каучук, и синтетические – полиэтилен, полипропилен, полиакрилаты, феноло-альдегидные смолы и др.

Белки – важнейшая составная часть всех живых организмов. Исключительная роль белков в живых организмах подчеркивается самим их названием «протеины» (первые). Белки выполняют пластические и энергетические функции, обуславливают свойственную организму направленность обмена веществ, играют доминирующую роль в протоплазме клеток. Количество белков в различных тканях и органах животных и растений составляет ( в процентах от веса ткани): 18-23 в мышцах, 7-9 в мозгу, 16-18 в сердце, 6,5-8,5 в крови, 0,3-1 в фруктах. В живых организмах все химические процессы осуществляются с участием биологических катализаторов – белков – ферментов. Белки – гормоны являются регуляторами многих процессов, а белки

– антитела играют большую роль в защитных приспособлениях организмов животных.

Белки являются необходимыми составными частями продуктов питания, отсутствие или недостаточное количество их в пище вызывает серьезные заболевания. С белками и их переработкой постоянно имеют дело в кожевенном производстве, в производстве желатины, некоторых видов клеев. Важное значение имеет производство медицинских белковых препаратов: гормонов, антисывороток, применяемых для лечебных и профилактических целей.

Полисахариды (высокополимерные углеводы) – одна из важнейших групп биополимеров, выполняющих в организмах разнообразные функции, построены из остатков моносахаридов и не содержат компонентов неуглеродного характера. Их состав отвечает общей формуле  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Наиболее важными среди полисахаридов – целлюлоза и крахмал.

Важнейшие методы переработки целлюлозы основаны на перевождении ее в эфиры: нитраты, ацетаты. Эфиры целлюлозы используют для получения фото пленки и ацетатного шелка. Из крахмала гидролизом получают декстрин, патоку, глюкозу.

Широкое применение в практике получили синтетические полимеры (карбоцепные и гетероцепные).

Карбоцепные полимеры часто содержат боковые цепи в виде алкильных радикалов. С увеличением разветвленности увеличиваются эластические свойства полимеров. В качестве боковых групп могут быть многие функциональные группы, придающие полимерам разнообразные свойства. Из полифункциональных мономеров обычно сначала получают низкомолекулярные полимеры, способные растворяться и плавиться. Из таких полимеров готовят клеи, лаки и различные изделия.

С развитием работ по синтезу искусственных ВМС появилась необходимость в изучении строения макромолекул и их свойств. На примере поверхностно-активных веществ было показано, что сравнительно

низкомолекулярные соединения могут давать в растворе коллоидные частицы значительных размеров. На этом основании было распространено представление о макромолекулах как ассоциатах из малых молекул (теория «малых блоков» Поляни, Гесса и др.). В те же годы было доказано, что макромолекулы являются продуктами полимеризации и поликонденсации, введено понятие о степени полимеризации и статической молекулярной массы, установлено, что сольватация макромолекул почти не отличается от сольватации мономеров. Оказалось, что особенности в поведении полимеров связаны не только с большим размером молекул, но и с гибкостью полимерных цепей, способностью макромолекул принимать большое число конформаций. Было доказано, что лиофильность молекулярных коллоидов (растворов полимеров) объясняется не столько взаимодействием с растворителем, сколько энтропийной составляющей, обусловленной конформациями макромолекулы, свернутой в клубок.

Несмотря на изменения представлений о строении макромолекул, растворы полимеров рассматривались как коллоидные системы. Однако в 1937 г. принадлежность их к коллоидам было взято под сомнение В.А. Каргиным с сотрудниками. Считая термодинамическую неустойчивость принципиальной особенностью коллоидных систем, авторы сделали вывод о том, что растворы полимеров являются истинными, а не коллоидными. В связи с этим некоторые ученые даже предлагали выделить физическую химию полимеров из коллоидной химии. Однако к тому времени были известны коллоидные системы, обладающие термодинамической устойчивостью (растворы мыл, коллоидных ПАВ – мицеллярные растворы), по мере исследования структуры полимеров и их растворов стала проявляться роль поверхностных явлений, что требовало более четких понятий гетерогенности и микрофазы.

Как и в золях, макромолекулы в растворах полимеров находятся в тепловом движении, поэтому при всех условиях понятие о гетерогенности или гомогенности системы не может являться однозначным. В «хороших» растворителях молекула линейного полимера вытянута, в «плохих»

растворителях макромолекула свернута в компактную глобулу и ее можно рассматривать как частицу отдельной фазы. При формировании глобул происходит определенное ориентирование углеводородных цепей и полярных групп. Максимальное межфазное натяжение на границе макромолекула – среда определяется, как и для всех термодинамически устойчивых коллоидных систем уравнением Ребиндера и Щукина:

$$\delta_{\text{макс.}} = \gamma kT/a^2, \quad (73)$$

где  $\gamma$  – безразмерный коэффициент;

$a$  – средний размер частиц.

С точки зрения термодинамики для макромолекул характерна такая особенность фазы, как постоянство свойств при изменении молекулярной массы (количества фазы). Как подчеркивал А.В. Каргин, «превращение мономера в полимер можно рассматривать как явление, эквивалентное фазовому превращению», или «с точки зрения термодинамики макромолекулы должны рассматриваться как частицы твердой фазы».

Приведенные рассуждения еще раз подчеркивают, что коллоидные системы для которых характерно молекулярно-кинетическое движение частиц дисперсной фазы, обладают свойствами как гетерогенных систем, так и истинных растворов. В зависимости от условий и дисперсности они могут проявить эти свойства. Таким образом, растворы полимеров, как и лиозоли вообще, относятся к системам переходным между истинными гетерогенными системами и истинными растворами.

Взаимодействие полимеров с растворителем имеет большое значение при переработке полимеров, их применении, в биологических процессах и др. Например, белки и полисахариды в растениях и живых организмах находятся в набухшем состоянии. Многие синтетические волокна и пленки получают из растворов полимеров. Растворами полимеров являются лаки и клеи. Пластификация полимеров основана на набухании полимеров в растворителях (пластификаторах). Для решения вопросов о возможном набухании, растворении полимера или об его устойчивости по отношению к этим

процессам необходимо знать закономерности взаимодействия полимеров с растворителями.

Процесс набухания состоит в поглощении растворителя веществом, масса и объем которого при этом увеличивается. Возможность набухания полимера в том или ином веществе зависит от сродства между ними. Неполлярные полимеры сильно набухают в неполярных жидкостях, полярные – в близких им по полярности веществах.

Набухание – осмотический процесс, при котором происходит диффузия молекул растворения в ВМС. Это обусловлено большим различием подвижностей больших и малых молекул. Макромолекулы ВМС большие и разветвленные, переплетены между собой и слабо подвержены действию теплового движения. В противоположность им небольшие молекулы растворителя очень подвижны, они проникают внутрь ВМС, увеличивая его объем.

Различают межструктурное и внутрискруктурное набухание. При межструктурном набухании молекулы растворителя, диффундируя внутрь аморфного полимера, занимают свободное пространство прежде всего между элементами надмолекулярных структур. Если полимер и растворитель близки по природе, то молекулы растворителя проникают и внутрь надмолекулярных образований, раздвигая сначала отдельные участки макромолекул, а затем и полимерные цепи (внутрискруктурное набухание). Внутрискруктурное набухание сопровождается значительным увеличением объема полимера. При этом расстояние между макромолекулами увеличивается, связи между ними ослабляются. Если эти связи становятся меньше осмотических сил, то макромолекулы будут диффундировать в растворитель, т.е. набухание перейдет в растворение.

Набухание – процесс самопроизвольный, набухший полимер представляет собой истинный термодинамически устойчивый раствор низкомолекулярного компонента в полимере.

Различают неограниченное и ограниченное набухание. Неограниченное набухание, характерное для линейных и разветвленных полимеров, при избытке низкомолекулярного растворяющего вещества приводит к образованию истинного раствора полимера. Ограниченное набухание свойственно линейным и разветвленным полимерам при контакте с плохими растворителями, а также полимерам, имеющим пространственную структуру. При изменении температуры ограниченное набухание линейных и разветвленных полимеров может перейти в неограниченное. Пространственные полимеры набухают только ограниченно.

Ограниченное набухание оценивается степенью набухания, т.е. отношением объема и веса набухшего полимера к объему или весу исходного образца:

$$\alpha = (m_2 - m_1) / m_1, \quad (74)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – масса полимера до и после набухания, соответственно.

Степень набухания изменяется во времени. При ограниченном набухании достигается максимальная или равновесная степень набухания, не меняющаяся во времени. Сравнить полимеры по их способности к набуханию следует только по значениям равновесной степени набухания. Основной характеристикой набухания является изотерма набухания, которая показывает зависимость степени набухания от термодинамической активности растворителя (от давления его пара) при данной температуре (рисунок 4).

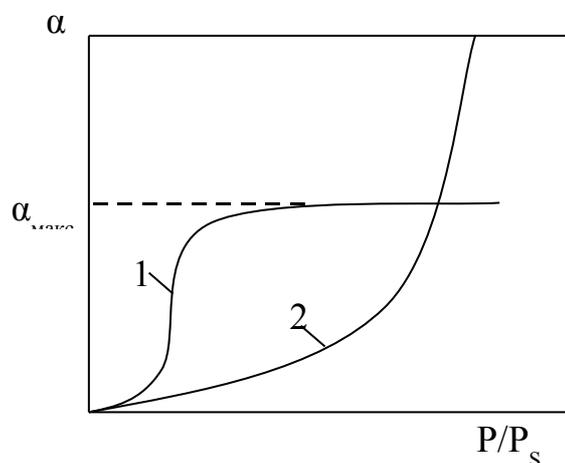


Рисунок 4 – Изотермы ограниченного (1) и неограниченного (2) набухания

Как видно, с ростом давления пара растворителя степень набухания увеличивается. Если набухание переходит затем в растворение (неограниченное набухание), то изотерма поднимается вверх вплоть до активности растворителя, равной единице ( $P=P_S$ ). Степень набухания может достигать также определенного предельного значения и далее с ростом давления пара растворителя не увеличиваться (ограниченное набухание). Система переходит в состояние геля (гели ВМС называют студнями), что объясняется ограниченным растворением полимера в данном растворителе.

В состоянии ограниченного набухания система состоит из двух равновесных фаз: насыщенный раствор растворителя в веществе (ВМС), т.е. гель; насыщенный раствор вещества (ВМС) в растворителе, как правило, небольшой концентрации. Такое двухфазное равновесие аналогично равновесию при ограниченном растворении низкомолекулярных веществ. Неограниченное набухание характерно для линейных полимеров. Сшитые полимеры набухают в растворителях, но не растворяются. При изменении условий ограниченное набухание может перейти в неограниченное. Например, при повышении температуры такой переход наблюдается при набухании желатины и агара в воде.

Кинетика набухания характеризуется зависимостью набухания от времени при данной активности растворителя (давлении пара) (рисунок 5).

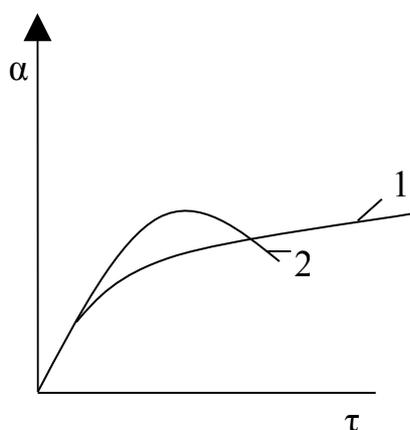


Рисунок 5 – Кинетические кривые ограниченного (1) и неограниченного (2) набухания

При неограниченном набухании в определенный момент времени растворение приводит к уменьшению массы образца. Кинетические кривые для ограниченного набухания часто представляют аналитически в виде следующего дифференциального уравнения:

$$d\alpha / d\tau = K(\alpha_p - \alpha_\tau) \quad (75)$$

где  $K$  – константа скорости набухания;

$\alpha_p$  и  $\alpha_\tau$  – степень набухания после достижения равновесия и ко времени  $\tau$ , соответственно.

После интегрирования в пределах от  $\alpha=0$  до  $\alpha=\alpha_\tau$  получим уравнение кинетики набухания, подобное уравнение для кинетики ленгмюровской адсорбции:

$$\alpha_\tau = \alpha_p(1 - e^{-K\tau}) \quad (76)$$

Скорость набухания в данный момент времени определяется наклоном касательной к кинетической кривой набухания в данной точке. Она уменьшается с ростом степени набухания. Важными характеристиками ограниченного набухания являются максимальная степень набухания (предельное набухание)  $\alpha_{\text{макс.}}$  и время ее достижения  $\tau_{\text{макс.}}$ , определяющие способность полимера поглощать низкомолекулярную жидкость при данной температуре. Чем больше молекулярная масса полимера, тем медленнее происходит процесс набухания.

Набухание всегда сопровождается возникновением давления набухания, которое в отдельных случаях достигает десятков и даже сотен мегапаскалей. Давление набухания эквивалентно внешнему давлению, которое нужно приложить, чтобы остановить увеличение объема набухающего вещества. Оно аналогично осмотическому давлению

$$\pi = - \frac{RT}{\bar{V}_m} \ln a_i = - \frac{RT}{\bar{V}_m} \ln(P/P_s), \quad (77)$$

где  $\bar{V}_m$  – парциальный мольный объем растворителя.

Уравнение (77) позволяет по давлению пара растворителя рассчитать давление набухания. Давление набухания сильно понижается с ростом давления пара растворителя или, что то же самое, с ростом степени набухания. С повышением концентрации набухающего вещества в геле (величины, обратной степени набухания) давление набухания увеличивается. Фрейдлих и Позняк установили следующую эмпирическую зависимость между давлением набухания и концентрацией сухого ВМС в набувшем геле:

$$\pi = KC^n \text{ или } \ln \pi = \ln K + n \ln C, \quad (78)$$

где  $K$  и  $n$  – константы, значения которых определяются только природой набухающего вещества и растворителя.

Давление набухания зависит от степени сшивки полимера. Эта зависимость становится заметной лишь при достаточно большой степени набухания. При предельном набухании давление набухания почти линейно зависит от степени сшивки.

Процесс набухания идет самопроизвольно и поэтому протекает с уменьшением энергии Гиббса системы (обычные условия набухания при  $T=\text{Const}$  и  $P=\text{Const}$ ):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (79)$$

На первой стадии происходит специфическое взаимодействие (сольватация) НМС и ВМС; при этом выделяется теплота, т.е.  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S \approx 0$ , или даже  $\Delta S > 0$  (в тех случаях, когда сольватация приводит к увеличению жесткости цепи). Однако  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  и  $\Delta G < 0$ . На второй стадии теплота сольватации почти или совсем не выделяется ( $\Delta H \approx 0$ ), но зато возрастает энтропия, поскольку разделение сетки и связанное с ним частичное освобождение макромолекул увеличивает число конформаций:  $T\Delta S > 0$ ,  $\Delta G \approx -T\Delta S < 0$ . Росту  $S$  способствует происходящий иногда во второй стадии вывод некоторого числа макромолекул в раствор НМС. Наиболее общим объяснением механизма второй стадии является увеличение энтропии системы благодаря росту числа возможных конформаций. Ограниченно набухший полимер называется студнем.

Студни похожи по свойствам на гели, однако отличаются от них тем, что сечение сплошной пространственной сетки имеет молекулярные размеры и она образована не вандерваальсовыми, а химическими или водородными связями. Иная природа связей определяет структурно-механические свойства студней: в отличие от гелей, они не тиксотропны.

Гидратные оболочки, окружающие полярные группы, создают упругую водную сетку. Жидкость, заполняющую сетку студня, можно условно разделить на «свободную» и «связанную», входящую в состав сольватных оболочек.

Связанная вода обладает особыми свойствами: большей плотностью, пониженной температурой замерзания (до минус 15°C и ниже); потерей растворяющей способности и т.д. Связанная вода студней и гелей играет большую роль в нашей жизни. Присутствие ее в почве, растениях, во всех живых организмах обеспечивает морозоустойчивость, поддерживает «водные запасы», определяет морфологические структуры клеток и тканей. В человеческом организме доля связанной воды составляет у младенца ~70%, снижаясь к старости до 40%. Если «вода – это арена, на которой разыгрывается действие жизни...», то связанной воде на этой арене представляется особая, почти самостоятельная роль.

Старение студней, как и гелей, проявляется в синерезисе – процесс постепенного сжатия сетки (свертывание молока, «слезе» в сыре и т.д.). В этом процессе вначале отжимается свободная вода, а затем, частично, и связанная.

Важными термодинамическими характеристиками набухания являются дифференциальная работа, интегральная и дифференциальная теплота набухания. Дифференциальная работа набухания определяется по уравнению

$$\varepsilon_{\text{H}} = RT \ln(P_{\text{S}} / P) \quad (80)$$

Она уменьшается с ростом степени набухания. Определение интегральной и дифференциальной теплот набухания аналогично их определению в сорбционных процессах. Разница состоит в том, что вместо степени заполнения поверхности при набухании используют степень

набухания. Интегральная теплота набухания увеличивается с ростом степени набухания. Дифференциальную теплоту набухания получают дифференцированием интегральной теплоты по степени набухания. Из рисунка 6 следует, что дифференциальная теплота (как и дифференциальная работа набухания) уменьшается с ростом степени набухания и становится равной нулю при предельном набухании. Если дифференциальная работа набухания снижается относительно плавно вплоть до предельного набухания, то дифференциальная теплота резко уменьшается уже при малых значениях степени набухания.

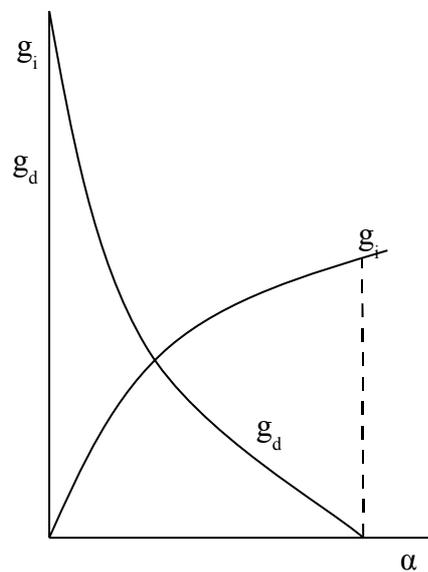


Рисунок 6 – Зависимость интегральной  $g_i$  и дифференциальной  $g_d$  теплот набухания от степени набухания

Было установлено, что зависимость интегральной теплоты набухания от степени набухания следует эмпирическому уравнению

$$g_i = a\alpha / (b + \alpha) \quad (81)$$

где  $a$  и  $b$  – константы, зависящие от природы набухающего вещества и растворителя.

Для дифференциальной теплоты уравнение (81) переходит в следующее соотношение:

$$g_d = dg_i / d\alpha = ab / (b + \alpha)^2 \quad (82)$$

Из соотношения (82) следует, что дифференциальная теплота при  $\alpha \rightarrow 0$  имеет максимальное значение, равное

$$g_0 = a/b \quad (83)$$

В качестве примеров приведем максимальные дифференциальные теплоты набухания в воде (в кДж/кг): желатина – 960, казеина – 1150, целлюлозы – 1670, глины – 1100, муки – 1840, гумусовой почвы – 2600.

Теплота набухания по закономерностям изменения мало чем отличается от тепловых эффектов растворения. Эта аналогия дает основание рассматривать набухание как растворение растворителя в ВМС.

Общий объем системы (вещество и растворитель) при набухании уменьшается. Уменьшение объема системы при набухание вещества в растворителе называется контракцией. Контракция изменяется подобно интегральной теплоте набухания:

$$\Delta V = a' \alpha / (b' + \alpha), \quad (84)$$

где  $a'$  и  $b'$  – константы, зависящие от природы набухающего вещества и растворителя.

Контракция объясняется, как и теплота набухания, взаимодействием вещества с растворителем, при котором происходит уплотнение системы. При набухании в воде первые ее молекулы, проникая в ВМС, образуют первичные гидратные слои. Эту гидратную воду часто называют «связанной» водой в отличие от «свободной», которая поглощается после заполнения первичных гидратных слоев. В результате при малых  $\alpha$  наблюдается наибольшее изменение объема системы, как и теплоты набухания. Связь контракции с теплотой набухания подтверждается отношением контракции к интегральной теплоте набухания:

$$\Delta V / g_i = \text{Const} \quad (85)$$

Чтобы определить, чем обусловлено дальнейшее набухание, обратимся к объединенному уравнению первого и второго начал термодинамики в дифференциальной записи:

$$TdS = dU + pdV \quad (86)$$

Теплота расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на совершение работы. При набухании увеличивается давление, относительно которого уравнение принимает при  $T=\text{Const}$  вид:

$$P = T(dS/dV)_T - (dU/dV)_T \quad (87)$$

Член  $dU/dV$  характеризует процесс набухания. При этом выделяется теплота (уменьшается внутренняя энергия). Именно таким взаимодействием (сольватацией) определяется первая стадия набухания.

Вторая стадия набухания обычно отличается от первой большим поглощением жидкости. Например, желатина поглощает гидратной воды около 50% (первая стадия), а общее количество воды может поглотить до 1000-2000% (от сухой массы).

Энтропия растет благодаря набуханию отдельных макромолекул, ослабление связей между ними и росту числа их возможных конформаций.

## **10 Коллоидно-химические основы очистки природных вод и воздуха.**

**Одна из проблем человечества – защита здоровья и самой жизни от воздействия окружающей среды. Поэтому нами предпринята попытка рассмотрения некоторых коллоидно-химических закономерностей при разработке методов водоочистки и удаления аэрозолей из атмосферы**

Природные воды, подлежащие очистке для питьевого водоснабжения содержат дисперсные частицы микронного и субмикронного размера (преимущественно 0,1-10 мкм), органические и макромолекулярные примеси биологического происхождения. Трудность водоочистки обусловлена необходимостью удаления органических загрязнений и дисперсных частиц при достаточно жестком требовании к скорости процесса. Время пребывания каждой порции воды в очистных сооружениях ограничено и недостаточно для формирования агрегатов с заметной скоростью седиментации.

Сложность состава загрязненной воды и его изменчивость в широких пределах в разных источниках воды затрудняет теоретическое обоснование подбора коагулянтов для водоочистки. Поэтому практика коагулирования основана преимущественно на эмпирических исследованиях.

Коагулирование загрязненной воды производится добавлением к ней минеральных солей с гидролизующимися катионами или анодным растворением металлов. Чаще всего используют соли Al или Fe (например, сульфат алюминия и хлорное железо III). Многовалентные ионы интенсивно адсорбируются, способны даже перезарядить частицу, критические концентрации их значительно ниже, чем для одно- и двухвалентных ионов.

Своеобразие коагулирования многовалентными ионами связано с процессом гидролиза. В результате конденсации простых продуктов гидролиза

возникают полиядерные гидроксидные соединения, обладающие более сильной коагулирующей способностью, чем катионы  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Для катионов  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  характерно образование соединений с ионизованными группами гидрофильных органических веществ: фосфатными, сульфатными, карбоксильными и др. Предполагается, что с ростом pH среды от 4 до 7 увеличивается степень полимеризации гидроксокомплексов. Кроме того, некоторые исследователи допускают существование флокуляции, вызванной полимерными комплексами (полиэлектролитами).

Положительно заряженные микрохлопья гидроокисей алюминия и железа с отрицательно заряженными загрязнениями воды формируют крупные и быстро оседающие хлопья. Этому механизму обычно приписывают наибольшее значение в водоочистке.

Поглощению частиц загрязнений крупными хлопьями способствует режим перемешивания, приводящий к градиентной коагуляции, скорость которой пропорциональна кубу размеров хлопьев и градиенту скорости течения.

Выбор режима перемешивания воды в отстойниках позволяет регулировать размер, прочность и скорость седиментации хлопьев.

Санитарно-гигиеническая надежность работы водоочистных сооружений резко возрастает при использовании флокулянтов, механизм действия которых заключается в их адсорбции на нескольких частицах с образованием полимерных мостиков, связывающих частицы между собой.

Флокуляция – процесс необратимый, здесь невозможно путем уменьшения содержания реагента добиться пептизации. Благодаря этой особенности, а также высокой эффективности и дешевизне флокулянты широко используют для очистки природных и сточных вод от дисперсных примесей. Флокулянты обычно используются совместно с коагулянтами. При этом микрохлопья объединяются в крупные агрегаты, седиментация которых протекает значительно быстрее.

Флокулянты подразделяют на неорганические и органические, природные и синтетические, на ионогенные, неионогенные и амфотерные. Из неорганических флокулянтов применяется активная кремневая кислота (АК). Природными органическими флокулянтами являются крахмал, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и др. Наибольшее распространение получил

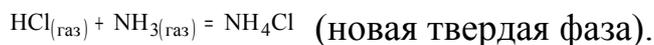
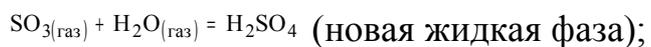
полиакриламид (ПАА)  $\left( \begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ | \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right)_n$  (относительная молекулярная масса  $10^5$ ,

хорошо растворим в воде. В качестве катионных флокулянтов находят применение четвертичные аммонийные соли на основе полистирола и поливинилтолуола.

Аэрозоли – дисперсные системы, состоящие из мелких твердых или жидких частиц, взвешенных в газовой среде (обычно в воздухе). Аэрозоли, дисперсная фаза которых состоит из капелек жидкости, называют туманами, а в случае твердой дисперсной фазы – дымами; пыль относят к грубодисперсным аэрозолям.

Образование аэрозолей в различных природных и производственных процессах происходит двумя путями: диспергированием и конденсацией. Аэрозоли образуются при механическом измельчении и распылении твердых тел или жидкостей: дроблении, истирании, взрывах, распылении в форсунках и т.д. Так возникают туманы в районе мощных водопадов, шахтная пыль при бурении, отбивании и взрывании руд и угля. Методы диспергирования приводят к образованию полидисперсных и сравнительно грубодисперсных аэрозолей. Более высокодисперсные и однородные по дисперсности аэрозоли получают конденсационными методами. Обязательным условием возникновения аэрозолей конденсацией являются наличие пересыщенного пара. При этих условиях аэрозоль может образоваться: при охлаждении газовой смеси, содержащий пар; при смешении газов и паров, имеющих разные температуры; конденсацией пара на поверхностях; в результате химической реакции газообразных веществ. При химических реакциях аэрозоли возникают,

когда образуется новая фаза с низким давлением насыщенного пара. Так, аэрозоль получается при испарении серного ангидрида во влажном воздухе и при смешении хлористого водорода и аммиака:



Многие свойства аэрозолей как дисперсных систем связаны с наличием высокоразвитой поверхности дисперсной фазы. Аэрозоли характеризуются, прежде всего, дисперсностью и концентрацией (весовая концентрация – количество дисперсной фазы в единице объема, или частичная концентрация – число частиц в единице объема).

Весовую концентрацию аэрозоля определяют, взвешивая фильтр до и после пропуская через него измеренного объема аэрозоля. Для определения частичной концентрации аэрозоля подсчитывают с помощью микроскопа число частиц, осевших из пробы газа на пластинку. Применяют также метод поточной микроскопии, регистрируя по наблюдаемым «вспышкам» общее число частиц  $n$  прошедших через освещенную зону.

Размеры и форму частиц аэрозоля определяют при помощи оптического или электрического микроскопа, после осаждения пробы на соответствующей поверхности. Размеры очень мелких заряженных частиц устанавливают также по их подвижности в электрическом поле или по скорости их седиментации, например, фотографированием падающих частиц с небольшой выдержкой.

Особенности аэрозолей и их отличия от коллоидных растворов в значительной мере обусловлены отсутствием жидкой дисперсионной среды, большой разницей в плотностях дисперсной фазы и дисперсионной среды и малой вязкостью последней.

Аэрозоли проявляют значительно большую, чем дисперсные системы в жидких средах, кинетическую и агрегативную неустойчивость. Для них не характерны термодинамические факторы устойчивости, так как со стороны газообразной среды нельзя создать поверхностный слой до минимума

понижающий поверхностное натяжение. Эти системы обладают лишь кинетической устойчивостью и поэтому не могут существовать при больших концентрациях. Число частиц в  $1 \text{ см}^3$  аэрозоля редко может превышать  $10^7$ , тогда как, например, гидрозоль золота может содержать  $10^{16}$  частиц и более в  $1 \text{ см}^3$ . Частицы в аэрозолях быстро оседают под действием силы тяжести.

Другой особенностью аэрозоля являются нестабильные и неравновесные электрические свойства их частиц. Если для лиозолей электрическое состояние системы соответствует равновесию между частицей и средой и потенциал на частицах практически одинаков, то в аэрозолях частицы могут иметь заряды даже разного знака, так как газообразная среда не может быстро обеспечить равновесие.

В газовой среде коагуляция протекает быстрее, чем в лиозолях. Скорость коагуляции возрастает с увеличением концентрации аэрозоля, константа коагуляции достигает более высоких значений. На скорость коагуляции влияют звуковые колебания и конвекционные потоки, увеличивающие вероятность столкновения частиц. Коагуляция способствует увеличению влажности среды, влажные пленки стягивают столкнувшиеся частицы (роль третьей фазы при смачивании).

Частицы аэрозоля, будучи нейтральными в момент образования, в дальнейшем могут приобретать заряд, адсорбируя ионы из газовой среды. Источником заряда частиц аэрозоля может быть трение их друг о друга или соприкасающиеся твердые поверхности, ионизация газа лучами космическими, ультрафиолетовыми, рентгеновскими.

Образование аэрозоля часто нежелательно, особенно в производственных процессах, так как это способствует уносу веществ (пыль в металлургии, в цементной, химической промышленности и др.), загрязнению продуктов и атмосферы, вредно действует на здоровье людей. Аэрозоли образуют опасные взрывчатые смеси с воздухом (угольная, сахарная, мучная пыль), сильно поглощают свет. С другой стороны, аэрозоли широко используются для решения практических задач в медицине для введения

лекарственных веществ ингаляцией, в сельском хозяйстве для защиты растений от болезней и вредителей, в военном деле для целей маскировки (дымовые завесы). Аэрозоли применяются в случае пневматической окраски и металлизации различных поверхностей путем нанесения распыленных металлов. Проблемы приобретают большой интерес в связи с решением вопросов метеорологии, искусственного разрушения туманов и аэрозольного дождевания, борьбы с запыленностью и загрязнением воздуха городов и произведенных помещений, улавливанием ценных продуктов и т.д.

Методы борьбы с аэрозолями основываются на устранении причин их возникновения и стабилизирующих факторов и ускорении естественных процессов разрушения аэрозолей (седиментация, коагуляция).

Для разрушения аэроколлоидных систем на практике применяют методы, основанные на фильтрации аэрозолей через пористые фильтры из войлока, бумаги, тканей. Эффективность безынерционного столкновения частиц с волокном очень быстро растет с уменьшением радиуса волокна. Именно безынерционное осаждение, обусловленное эффектом зацепления, наиболее существенно для осаждения в фильтрах из тонких волокон частиц с размером порядка нескольких сотых микрометра, наиболее трудноуловимых.

Более эффективно мокрое пылеулавливание. Механизм конденсационного метода состоит в том, что за счет конденсации водяных паров трудноуловимый тонкодисперсный аэрозоль превращается в туман, капли которого размером  $\approx 2-3$  мкм осаждаются простыми методами. Конденсация паров на частицах наступает при перенасыщениях выше критического, которое зависит от размера частиц и растет с их уменьшением.

Большое значение имеет метод осаждения аэрозоля электрическим полем высокого напряжения (до 50 000 В), что вызывает ионизацию газа; частица аэрозоля получают дополнительный заряд и осаждаются на противоположно заряженном электроде.

Для разрушения аэрозолей применяют также звуковые волны высокой частоты (2-10 кгц). Частицы аэрозоля вибрируют под действием звуковых волн, учащаются их столкновения, а это ведет к коагуляции и осаждению аэрозоля.

Рассмотрев основные методы разрушения аэрозолей, мы приведем лишь один пример предотвращения сернокислотных туманов, которые сопровождают различные технологические процессы и наносят огромный вред. Как и всякие туманы, они возникают при пересыщении воздуха парами серной кислоты. Один из механизмов пересыщения связан с процессом смешения сернокислотного пара с холодным воздухом, при котором температура смеси оказывается ниже точки росы для серной кислоты и возникает тонкодисперсный трудноуловимый туман<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup> Амелин А.Г. Теоретические основы образования тумана в химических производствах

## Заключение

На основе общих теоретических положений нами рассмотрены некоторые свойства дисперсных систем, установлены общие закономерности различных явлений, чтобы как можно полнее выявить неразрывную связь химии и физики поверхностных явлений.

Один из крупнейших специалистов в этой области Овербек пишет<sup>3</sup>: «Если даже считать коллоидную науку в ограниченном смысле – наукой о коллоидных дисперсиях, многие научные дисциплины так глубоко взаимосвязаны с ней, что в более широком смысле коллоидная наука изучает поверхности и границы раздела, мицеллярные агрегаты в растворах, мембранные явления и, по крайней мере, некоторые свойства полимеров.

Как чистая наука, наука о коллоидах привлекательна, поскольку дает много примеров явлений, типичных для низкомолекулярных систем. Она помогает в понимании этих явлений, как хорошая карикатура часто лучше передает образ, нежели детальный портрет.

Так, броуновское движение – зримо, и помогает пониманию термического движения вообще, мембранная избирательная проницаемость более свойственна коллоидному уровню, нежели молекулярному; светорассеяние более очевидно и легче измеримо для коллоидов и т.д.

Как прикладная наука, коллоидная наука важна вследствие многочисленных промышленных и научных (например, биофизических и биохимических) приложений».

Данная цитата приведена нами, чтобы еще раз подчеркнуть ведущую роль коллоидной химии в общем прогрессе естествознания.

---

<sup>3</sup>\* Overbeek T. Th. G. – Cnem. Brit, 1972, v.8, №9, p. 370-371

## **Список использованных источников**

1 **Воюцкий, С.С.** Курс коллоидной химии /С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1975. – 512 с.

2 **Русанов, А.И.** Фазовые равновесия и поверхностные явления /А.И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.

3 **Адамсон, А.** Физическая химия поверхностей /А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. – 568 с.

4 **Григоров, О.Н.** Электрокинетические явления /О.Н. Григорьев. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. – 196 с.

5 **Фролов, Ю.Г.** Курс коллоидной химии /Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.

6 **Фридрихсберг, Д.А.** Курс коллоидной химии /Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 367 с.

7 **Бибик, Е.Е.** Реология дисперсных систем /Е.Е. Бибик. – Л.: Химия, 1981. – 172 с.

8 **Ребиндер, П.А.** Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика /П.А. Ребиндер – М.: Изб. Тр., 1979. – 381 с.

## Приложение А

(справочное)

Таблица А.1 – Фундаментальные физические константы

Название	Обозначение	Численная величина
Мольный объем идеального газа при 273,15К и 101325Па	$V_m$	$22,414 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$
Универсальная газовая постоянная	R	8,3144 Дж/ (моль·к)
Постоянная Авогадро (число Авогадро)	$N_A$	$6,02205 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Электрическая постоянная		$8,8541878 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$
Элементарный электрический заряд	e	$1,602189 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Постоянная Планка	h	$6,62618 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Постоянная Больцмана	K	$1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/к}$
Постоянная Фарадея	F	96490 Кл/моль

Таблица А.2 – Основные единицы СИ

Физическая величина	Наименование единицы	Обозначение
Длина	метр	м
Масса	килограмм	кг
Время	секунда	с
Сила электрического тока	Ампер	А

Продолжение таблицы А.3

Термодинамическая температура	Кельвин	К
Количество вещества	моль	моль
Плоский угол	радиан	Рад

Таблица А.3 – Производные единицы СИ

Физическая величина	Наименование единицы	Обозначение
1	2	3
Поверхность	квадратный метр	м <sup>2</sup>
Объем, вместимость	кубический метр	м <sup>3</sup>
Частота	герц	Гц
Скорость	метр в секунду	м/с
Ускорение	метр на секунду в квадрате	м/с <sup>2</sup>
Угловое ускорение	радиан на секунду в квадрате	рад/с <sup>2</sup>
Угловая скорость	радиан в секунду	рад/с
Динамическая вязкость	Паскаль-секунда	Па·с
Сила, вес	Ньютон	Н
Плотность	Килограмм на кубический метр	кг/м <sup>3</sup>
Удельный объем	кубический метр на килограмм	м <sup>3</sup> /кг
Давление, механическое напряжение	Паскаль	Па
Работа, энергия, количество теплоты	Джоуль	Дж

Продолжение таблицы А.3

Поверхностное натяжение	Ньютон на метр, джоуль на квадратный метр	н/м; дж/м <sup>2</sup>
Массовая концентрация	Килограмм на кубический метр	кг/м <sup>3</sup>
Мольная концентрация	моль на кубический метр	моль/м <sup>3</sup>
Мольный объем	кубический метр на моль	м <sup>3</sup> /моль
Энтропия	джоуль на кельвин	Дж/К
Величина адсорбции	моль на квадратный метр	моль/м <sup>2</sup>
Количество электричества, электрический заряд	Кулон	Кл

Электрическое напряжение, электрический потенциал	Вольт	В
Электрическое сопротивление	Ом	Ом
Индуктивность	генри	Г

Таблица А. 4 – Удельная электрическая проводимость растворов некоторых кислот, оснований и солей (при 18 °С), Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>

С, моль/л	СН <sub>3</sub> СООН	НСl	ННО <sub>3</sub>	НН <sub>4</sub> ОН	КОН	NaOH	KCl	NaCl
0,001	41	337	375	28,0	234	208	127,3	106,5
0,002	30,2	376	374	20,6	233	206		
0,005	20,0	373	371	13,2	230	203	124,4	103,8
0,01	14,3	370	368	9,6	228	200	122,4	102,0
0,02	10,4	367	364	7,1	225	197		
0,03	8,35	364	361	5,8	222	194		
0,05	6,48	360	357	4,6	219	190	115,8	95,7
0,1	4,60	351	350	3,3	213	183	112	92,0
0,2	3,24	342	340	2,30	206	178		
0,3	2,65	336	334	1,83	203	176		
0,5	2,01	327	324	1,35	197	172	102,4	809
1	1,32	301	310	0,89	184	160	98,3	74,3
3	0,54	312,0	220	0,364	140,0	108,0		
5	0,285	152,2	156	0,202	105,8	69,0		
10	0,049	64,4	65,4	0,054	44,8	20,2		

Таблица А. 5 – Константы диссоциации некоторых слабых электролитов (при t=25 °С)

Вещество	$K_d$	Вещество	$K_d$
HCOOH	$K=1,77 \cdot 10^{-4}$	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$K_1=7,5 \cdot 10^{-3}$
CH <sub>3</sub> COOH	$K=1,75 \cdot 10^{-5}$		$K_2=6,31 \cdot 10^{-8}$
HCN	$K=7,9 \cdot 10^{-10}$		$K_3=1,3 \cdot 10^{-12}$
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$K_1=4,45 \cdot 10^{-7}$	HAIO <sub>2</sub>	$K=6 \cdot 10^{-13}$
	$K_2=4,8 \cdot 10^{-11}$	H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub>	$K_1=5,8 \cdot 10^{-10}$
HF	$K=6,61 \cdot 10^{-4}$		$K_2=1,8 \cdot 10^{-13}$
HNO <sub>2</sub> *	$K=4 \cdot 10^{-4}$		$K_3=1,6 \cdot 10^{-14}$
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$K_1=1,7 \cdot 10^{-2}$	H <sub>2</sub> O	$K_1=1,8 \cdot 10^{-16}$
	$K_2=6,3 \cdot 10^{-8}$	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	$K=1,79 \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub> S	$K_1=1,1 \cdot 10^{-7}$	Al(OH) <sub>3</sub>	$K_3=1,38 \cdot 10^{-9}$
	$K_2=1 \cdot 10^{-14}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$K_1=4,4 \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	$K_1=1,3 \cdot 10^{-10}$		$K_2=1,5 \cdot 10^{-9}$
	$K_2=2 \cdot 10^{-12}$	Cd(OH) <sub>2</sub> **	$K_2=5 \cdot 10^{-3}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	$K_2=1,3 \cdot 10^{-4}$	Cr(OH) <sub>3</sub>	$K_3=1 \cdot 10^{-10}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	$K_2=1,82 \cdot 10^{-11}$	AgOH	$K=1,1 \cdot 10^{-4}$
	$K_3=1,35 \cdot 10^{-12}$	Pb(OH) <sub>2</sub>	$K_1=9,6 \cdot 10^{-4}$
Cu(OH) <sub>2</sub>	$K_2=3,4 \cdot 10^{-7}$		$K_2=3 \cdot 10^{-8}$
Ni(OH) <sub>2</sub>	$K_2=2,5 \cdot 10^{-5}$		

Таблица А. 6 – Стандартные потенциалы металлических и газовых электродов (Т=298 К)

Электрод	Электродная реакция	$E^{\circ}$ , В
----------	---------------------	-----------------

\* определены при 18 °С

\*\* определены при 30 °С

Li <sup>+</sup> /Li	Li <sup>+</sup> +e=Li	-3,045
Rb <sup>+</sup> /Rb	Rb <sup>+</sup> +e=Rb	-2,925
K <sup>+</sup> /K	K <sup>+</sup> +e=K	-2,925
Cs <sup>+</sup> /Cs	Cs <sup>+</sup> +e=Cs	-2,923
Ba <sup>2+</sup> /Ba	Ba <sup>2+</sup> +2e=Ba	-2,906
Ca <sup>2+</sup> /Ca	Ca <sup>2+</sup> +2e=Ca	-2,866
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> +e=Na	-2,714
La <sup>3+</sup> /La	La <sup>3+</sup> +3e=La	-2,522
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> +2e=Mg	-2,363
Be <sup>2+</sup> /Be	Be <sup>2+</sup> +2e=Be	-1,847
Al <sup>3+</sup> /Al	Al <sup>3+</sup> +3e=Al	-1,662
Ti <sup>2+</sup> /Ti	Ti <sup>2+</sup> +2e=Ti	-1,628
V <sup>2+</sup> /V	V <sup>2+</sup> +2e=V	-1,186
Mn <sup>2+</sup> /Mn	Mn <sup>2+</sup> +2e=Mn	-1,180
Cr <sup>2+</sup> /Cr	Cr <sup>2+</sup> +2e=Cr	-0,913
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> +2e=Zn	-0,763
Cr <sup>3+</sup> /Cr	Cr <sup>3+</sup> +3e=Cr	-0,744
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> +2e=Fe	-0,440
Cd <sup>2+</sup> /Cd	Cd <sup>2+</sup> +2e=Cd	-0,403
Co <sup>2+</sup> /Co	Co <sup>2+</sup> +2e=Co	-0,277
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> +2e=Ni	-0,250
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> +2e=Sn	-0,136
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> +2e=Pb	-0,126
Fe <sup>3+</sup> /Fe	Fe <sup>3+</sup> +3e=Fe	-0,036
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup> +e=1/2H <sub>2</sub>	+0,000
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> +2e=Cu	+0,337
O <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup>	1/2O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O+2e=2OH <sup>-</sup>	+0,401
Cu <sup>+</sup> /Cu	Cu <sup>+</sup> +e=Cu	+0,521
Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> +e=Ag	+0,799
Hg <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sup>2+</sup> +2e=Hg	+0,854
Pd <sup>2+</sup> /Pd	Pd <sup>2+</sup> +2e=Pd	+0,987
Br/Br <sup>-</sup>	1/2Br <sub>(ж)</sub> +e=Br <sup>-</sup>	+1,065
Pt <sup>2+</sup> /Pt	Pt <sup>2+</sup> +2e=Pt	+1,190
Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	1/2Cl <sub>(г)</sub> +e=Cl <sup>-</sup>	+1,359
Au <sup>3+</sup> /Au	Au <sup>3+</sup> +3e=Au	+1,498
H <sub>2</sub> /H <sup>-</sup>	1/2H <sub>2</sub> +e=H <sup>-</sup>	+2,200
F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>	1/2F <sub>2(г)</sub> +e=F <sup>-</sup>	+2,866

Таблица А.7 – Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (Т=298 К)

Электрод	Электродная реакция	E <sup>0</sup> , В
Sm <sup>3+</sup> /Sm <sup>2+</sup>	Sm <sup>3+</sup> +e=Sm <sup>2+</sup>	-1,15
S/S <sup>2-</sup>	S+2e=S <sup>2-</sup>	-0,48

$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,408
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	+0,153
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} /$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+0,16
$\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,303
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,19
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,685
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	+1,81
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = \text{SO}_4^{2-}$	+2,01

Таблица А.8 – Потенциалы электродов сравнения (Т=298 К)

Электрод сравнения	Электрохимическая система	Электродная реакция	Потенциал, В
Хингидронный	$\text{Pt} \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	+0,699*
Каломельный	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, 0,1 \text{ M KCl}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,336
Каломельный	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, 1 \text{ M KCl}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,283
Каломельный	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl (нас.)}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,244
Хлорсеребряный	$\text{Ag} \text{AgCl}, \text{HCl}$	$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222*
Оксиднортутный	$\text{Hg} \text{HgO}, \text{OH}^-$	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+0,098*

Таблица А.9 – Произведения растворимости труднорастворимых в воде соединений (при 25 °С)

Вещество	ПР	Вещество	ПР
----------	----	----------	----

\* Стандартные потенциалы

\*  
\*

AgCl	$1,56 \cdot 10^{-10}$	NiS*	$1,1 \cdot 10^{-27}$
AgBr	$4,4 \cdot 10^{-13}$	PbCl <sub>2</sub>	$2,12 \cdot 10^{-5}$
AgI	$9,7 \cdot 10^{-17}$	PbI <sub>2</sub>	$9,8 \cdot 10^{-9}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$7,7 \cdot 10^{-5}$	PbSO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ag <sub>2</sub> S	$1,6 \cdot 10^{-49}$	PbS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
BaCO <sub>3</sub>	$8,1 \cdot 10^{-9}$	ZnS	$7,4 \cdot 10^{-27}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,08 \cdot 10^{-10}$	AgOH	$1,93 \cdot 10^{-8}$
MgCO <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Al(OH) <sub>3</sub>	$5,1 \cdot 10^{-33}$
CaCO <sub>3</sub>	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Cr(OH) <sub>3</sub>	$6,7 \cdot 10^{-31}$
CaSO <sub>4</sub>	$6,1 \cdot 10^{-5}$	Cu(OH) <sub>2</sub> *	$5,0 \cdot 10^{-19}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-25}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$1,65 \cdot 10^{-15}$
CdS	$1,2 \cdot 10^{-28}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-38}$
CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$5,5 \cdot 10^{-12}$
FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$	Ni(OH) <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> *	$1,0 \cdot 10^{-88}$	Pb(OH) <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-15}$
MnS	$2,0 \cdot 10^{-15}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$1,3 \cdot 10^{-17}$

\* ПР определены при 20 °С