

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра физической и коллоидной химии

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

**Лабораторный практикум
для студентов химико-технологических специальностей**

Минск 2005

УДК 378.147.88+544.77 (075.8)

ББК 24.6я73

П 42

Рассмотрены и рекомендованы редакционно-издательским советом университета

Авторы:

*А.А. Шершавина, Л.Я. Крисько, Г.Г. Эмелло,
Т.А. Шичкова, А.И. Клындюк*

Рецензенты:

канд. хим. наук, вед. научн. сотрудник НИИ ФХП БГУ

Л.И. Степанова;

канд. хим. наук, доцент каф. неорг. химии БГУ

Е.И. Василевская;

канд. хим. наук, ст. научн. сотрудник ИОНХ НАН Беларуси

А.А. Морозова

Поверхностные явления и дисперсные системы : лаб. практикум
П 42 для студентов химико-технологических специальностей /
А.А. Шершавина [и др.]. – Мн. : БГТУ, 2005. – 106 с.

ISBN 985-434-483-5

Представлены лабораторные работы по основным разделам курса «Поверхностные явления и дисперсные системы»: поверхностные явления (адсорбция, адгезия, смачивание, капиллярные явления) и дисперсные системы (методы получения и свойства лиофильных и лиофобных дисперсных систем). В каждом разделе приведены краткие теоретические сведения и методики выполнения лабораторных работ.

УДК 378.147.88+544.77(075.8)

ББК 24.6я73

© Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет», 2005

ISBN 985-434-483-5

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Поверхностные явления и дисперсные системы» завершает общехимическое образование студентов химико-технологических специальностей.

Объектами изучения данной дисциплины являются гетерогенные системы с высокоразвитой поверхностью раздела фаз (дисперсные системы), а также процессы, протекающие в межфазном поверхностном слое (поверхностные явления).

Эффективное управление технологическими процессами и решение вопросов по защите окружающей среды невозможно без знания как свойств дисперсных систем, так и способов их получения, стабилизации и разрушения, а также условий и закономерностей протекания поверхностных явлений.

Студенты химико-технологических специальностей в процессе изучения теоретических основ данной дисциплины должны также приобрести навыки экспериментальных исследований: умение работать на лабораторных установках и приборах, обрабатывать результаты эксперимента и делать соответствующие выводы. При выполнении лабораторных работ студенты должны освоить такие методы исследования как: фотоколориметрический и турбидиметрический, методы определения поверхностного натяжения на границе раздела «жидкость–газ», методы определения угла смачивания твердой поверхности жидкостью.

В практикум включено 11 лабораторных работ по следующим разделам дисциплины: поверхностные явления на границах раздела фаз «жидкость-газ» и «жидкость-жидкость», поверхностные явления на границе раздела «твердое тело-жидкость», методы получения и свойства лиофобных и лиофильных дисперсных систем. Лабораторные работы были составлены или модернизированы преподавателями кафедры физической и коллоидной химии БГТУ с учетом специализации студентов, изучающих данную дисциплину.

Данное пособие ставит своей целью повышение роли самостоятельной работы студентов. Поэтому для осознанного выполнения экспериментальной работы в помощь студентам в него включены краткие теоретические сведения и методики выполнения лабораторных работ.

Лабораторный практикум написан в соответствии с типовой программой по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы», утвержденной 18.06.2002 г. Министерством образования Республики Беларусь (регистрационный № ТД–220/тип).

1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ФАЗ «ЖИДКОСТЬ - ГАЗ» И «ЖИДКОСТЬ - ЖИДКОСТЬ»

1.1. Свойства поверхности жидкости. Поверхностное натяжение

Любая гетерогенная система состоит из двух (или более) фаз, между которыми существует *граница раздела фаз*, называемая также *межфазной поверхностью* или, в случае, когда одна из фаз является газом, *поверхностным слоем*.

Рассмотрим межфазную поверхность «жидкость – газ» или поверхностный слой. Энергетическое состояние молекул вещества в по-

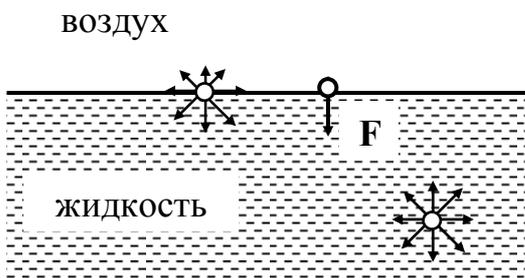


Рис. 1.1. Схема межмолекулярных взаимодействий в объеме жидкости и на поверхности раздела фаз «жидкость - газ»

верхностном слое и внутри (в глубине) фазы различно. Молекула, которая находится в объеме жидкости, окружена такими же молекулами, поэтому результирующая молекулярных сил, действующих на нее, равна нулю. Для молекул поверхностного слоя равнодействующая молекулярных сил (F) не равна нулю (рис. 1.1) и направлена в сторону жидкости (в

общем случае, в сторону той фазы, с которой молекулы поверхностного слоя взаимодействуют сильнее). Поверхностный слой вследствие нескомпенсированности молекулярных сил обладает *избыточной, поверхностной энергией*, мерой которой является *поверхностное натяжение*.

Для индивидуальных жидкостей *поверхностное натяжение* (σ) – это удельная поверхностная энергия Гиббса, т.е., энергия Гиббса, приходящаяся на единицу площади поверхности при постоянных P , T :

$$\sigma = G/S, \quad (1.1)$$

где σ - поверхностное натяжение, Дж·м⁻²;

G – поверхностная энергия Гиббса, Дж;

S – величина площади поверхности раздела фаз, м².

Поверхностная энергия Гиббса чистой жидкости при постоянных P и T равна:

$$G = \sigma \cdot S . \quad (1.2)$$

Как следует из (1.2):

$$G_{P,T} = G(\sigma, S) , \quad (1.3)$$

следовательно, ее полный дифференциал можно записать:

$$dG = \sigma \cdot dS + S \cdot d\sigma , \quad (1.4)$$

Если $\sigma = \text{const}$, то уравнение (1.4) имеет вид:

$$dG = \sigma \cdot dS . \quad (1.5)$$

Так как в изобарно-изотермических процессах убыль энергии Гиббса равна максимальной полезной работе, т.е.,

$$-dG = \delta A , \quad (1.6)$$

то элементарная работа по созданию новой поверхности dS равна:

$$\delta A = -\sigma \cdot dS , \quad (1.7)$$

где знак «-» указывает на то, что работа совершается над системой. Тогда:

$$A = -\sigma \cdot \Delta S . \quad (1.8)$$

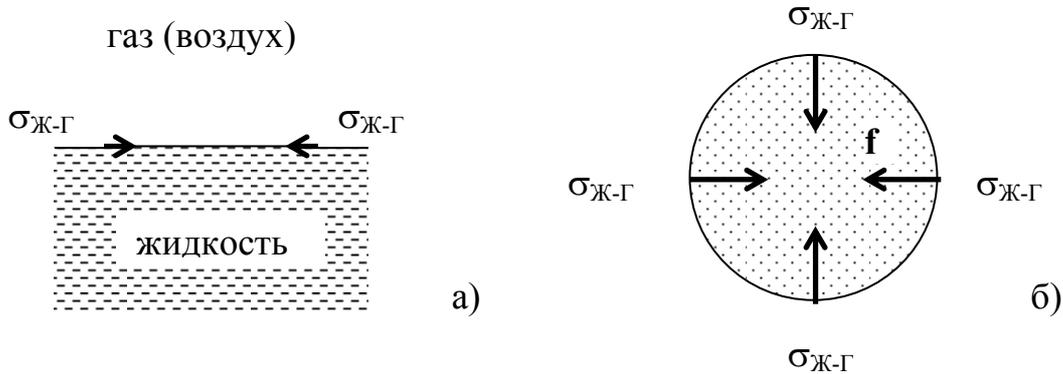


Рис. 1.2. К вопросу о силовом определении поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость – газ»: а) вид сбоку; б) вид сверху

Учитывая (1.7, 1.8), *поверхностное натяжение* можно представить как работу, которая затрачивается на создание единицы площади поверхности раздела фаз.

Следует отметить, что величина σ была введена в физике значительно раньше как сила, стягивающая гипотетическую пленку на поверхности жидкости, и препятствующая ее растеканию (рис. 1.2).

Таким образом, σ - это сила (f), направленная тангенциально (параллельно) поверхности раздела фаз и приходящаяся на единицу длины периметра (L), ограничивающего эту поверхность:

$$\sigma = f/L. \quad (1.9)$$

При таком способе определения размерность поверхностного натяжения $[\sigma] = \text{Н} \cdot \text{м}^{-1} = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ ($\text{Н} = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-1}$).

Поверхностное натяжение на границе раздела фаз «жидкость - газ» зависит от многих факторов.

1. Природа жидкости. Чем интенсивнее межмолекулярное взаимодействие в жидкости, тем больше величина поверхностного натяжения. Поэтому σ полярных жидкостей значительно выше, чем неполярных (см. табл. 1.1).

Таблица 1.1.

Поверхностное натяжение чистых жидкостей на границе с воздухом ($T = 293 \text{ К}$)

Вещество	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$	Вещество	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$
Гексан	18.5	Октан	21.8
Этиловый спирт	21.6	Этиленгликоль	46.7
Хлороформ	27.1	Глицерин	66.0
Анилин	28.9	Вода	72.7
Бензол	42.9	Ртуть	485

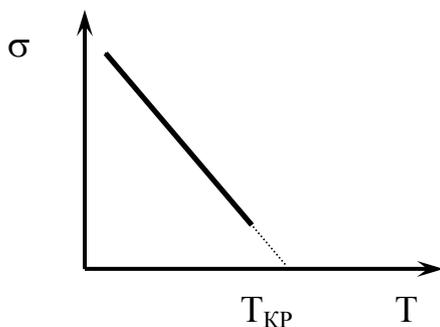


Рис. 3.1. Зависимость $\sigma = f(T)$ для чистых жидкостей (T_{KP} – критическая температура)

2. Температура. При повышении температуры поверхностное натяжение чистых жидкостей понижается (зависимость $\sigma = f(T)$ близка к линейной), что обусловлено уменьшением интенсивности сил межмолекулярного взаимодействия.

3. Природа растворенного вещества. При добавлении к жидкости какого-либо вещества ее поверхностное натяжение может изменяться в зависимости от природы растворенного вещества и его концентрации в растворе.

1.2. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов. Уравнение Шишковского

Рассмотрим истинный двух-компонентный раствор, состоящий из полярного растворителя и растворенного вещества. Графическая зависимость поверхностного натяжения σ от концентрации растворенного вещества C при $T = const$ называется *изотермой поверхностного натяжения*. Виды изотерм поверхностного натяжения водных растворов представлены на рис. 1.4.

Линия 1 характерна для водных растворов неорганических кислот, оснований и солей, которые в воде практически полностью диссоциируют на ионы. Так как энергия взаимодействия между молекулами воды и ионами выше, чем между молекулами воды ($E_{H_2O-ион} > E_{H_2O-H_2O}$), то ионы этих соединений хорошо гидратируются. В результате концентрация ионов в объеме ($C_{об}$) выше, чем их концентрация в поверхностном слое ($C_{пов}$). Для таких веществ $\sigma_{в-ва} > \sigma_{H_2O}$, поэтому $\sigma_{р-ра}$ увеличивается ($d\sigma/dC > 0$). Вещества, повышающие поверхностное натяжение растворителя, называют *поверхностно-инактивными веществами (ПИВ)*.

Линия 2 характерна для растворов веществ (например, сахара), молекулы которых взаимодействуют с молекулами воды примерно с такой же интенсивностью, как и молекулы воды друг с другом ($E_{H_2O-в-во} \approx E_{H_2O-H_2O}$). Поэтому молекулы этих веществ равномерно распределяются между поверхностным слоем и объемом фазы раствора ($d\sigma/dC \approx 0$). Вещества, не влияющие на поверхностное натяжение растворителя, называют *поверхностно-неактивными веществами (ПНВ)*.

Линия 3 характерна для органических веществ, молекулы которых имеют дифильное строение, т.е. состоят из полярной и неполярной частей. Схематически такие молекулы изображают в виде $O—$, где O - полярная часть, а $—$ - неполярная часть молекулы.

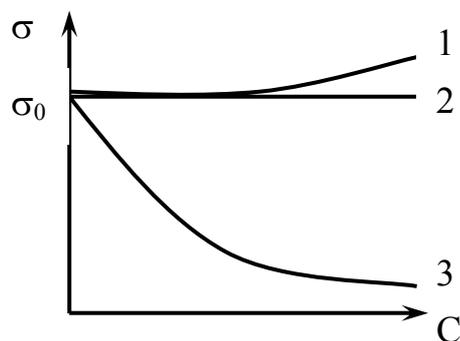


Рис. 1.4. Зависимость $\sigma = f(C)$ для водных растворов различных веществ (σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя (H_2O))

В качестве полярных (гидрофильных) частей молекул могут выступать группы, обладающие достаточно большим дипольным моментом: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$ и т.д. При растворении таких веществ в воде неполярные части молекул будут выталкиваться полярными молекулами растворителя на поверхность. Большинство «дифильных»

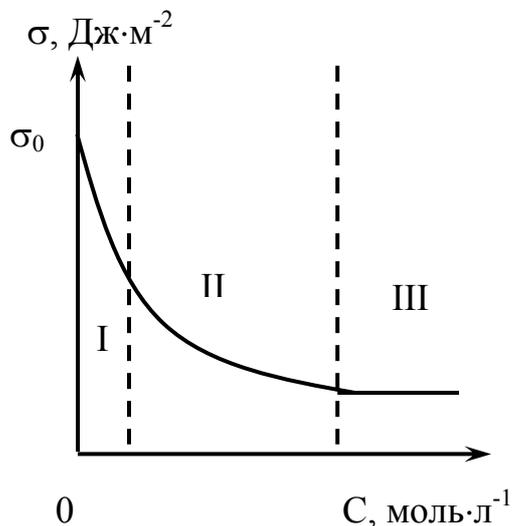


Рис. 1.5. Зависимость $\sigma = f(C)$ для водного раствора ПАВ (σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя (H_2O))

Область I – при малых концентрациях ПАВ практически все его молекулы находятся в поверхностном слое и располагаются в нем «плашмя» (рис. 1.6а). В этом случае мы имеем линейную зависимость $\sigma = f(C)$:

$$\sigma = \sigma_0 - \text{const} \cdot C. \quad (1.10)$$

Область II – при средних концентрациях степень заполнения поверхности молекулами ПАВ увеличивается (рис. 1.6б), а зависимость $\sigma = f(C)$ не является линейной и описывается уравнением Шишковского (1.11).

$$\sigma = \sigma_0 - B \cdot \ln(1 + A \cdot C), \quad (1.11)$$

где B – постоянная для одного гомологического ряда ПАВ, величина которой определяется природой полярной части);

молекул растворенного вещества сосредотачивается на поверхности раздела фаз.

Так как $\sigma_{\text{в-ва}} < \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$, то поверхностное натяжение раствора с ростом концентрации растворенного вещества уменьшается ($d\sigma/dC < 0$). Вещества, понижающие поверхностное натяжение растворителя, называют *поверхностно-активными веществами (ПАВ)*.

Рассмотрим более подробно изотерму поверхностного натяжения водного раствора ПАВ (рис. 1.4, кривая 3), которую можно условно разбить на три области (рис. 1.5).

A – постоянная, численное значение которой зависит от длины цепи углеводородного радикала.

Постоянная B может быть рассчитана по формуле (1.12):

$$B = \frac{R \cdot T}{S_0 \cdot N_A}, \quad (1.12)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;
 S_0 – площадь, занимаемая молекулой ПАВ в поверхностном слое, $\text{м}^2 \cdot \text{молек}^{-1}$;

N_A – число Авогадро, равное $6.022 \cdot 10^{23} \text{ молек} \cdot \text{моль}^{-1}$.

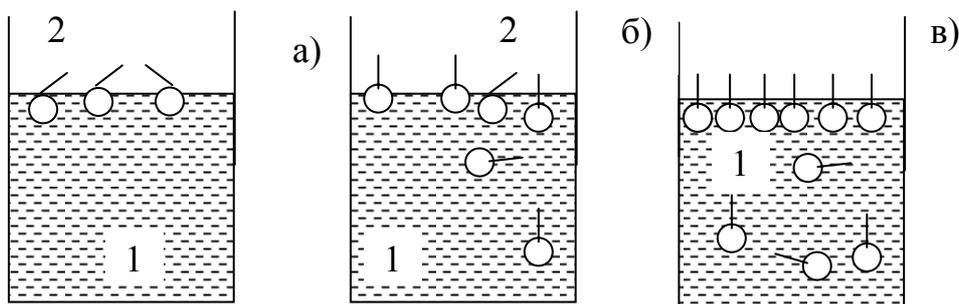


Рис. 1.6. Схема образования поверхностного слоя молекулами «дифильного» вещества на границе между полярной жидкостью (1) и газом (2) для различных концентраций ПАВ: $C_a < C_b < C_v$

Область III – при больших концентрациях молекулы ПАВ занимают всю поверхность раздела фаз, поэтому водный поверхностный слой заменяется углеводородным монослоем – образуется «часток Лэнгмюра» (рис.1.6в). В этой области поверхностное натяжение раствора не зависит от концентрации ПАВ, т.е.:

$$\sigma = \sigma_0 - const. \quad (1.13)$$

1.3. Поверхностная активность ПАВ. Правило Траубе

Количественной мерой способности ПАВ понижать поверхностное натяжение растворителя служит *поверхностная активность* (g):

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \rightarrow 0}. \quad (1.14)$$

Чтобы оценивать только влияние природы ПАВ на его способность снижать σ_0 и исключить влияние концентрации, производную $d\sigma/dC$ определяют при $C \rightarrow 0$ (рис. 1.7). Для графического определения g к изотерме поверхностного натяжения проводят касательную (АК) в точке А при значении концентрации $C = 0$. Производная $(d\sigma/dC)_{C \rightarrow 0} = tg\alpha$ (где α - угол наклона касательной к положительному направлению оси абсцисс.

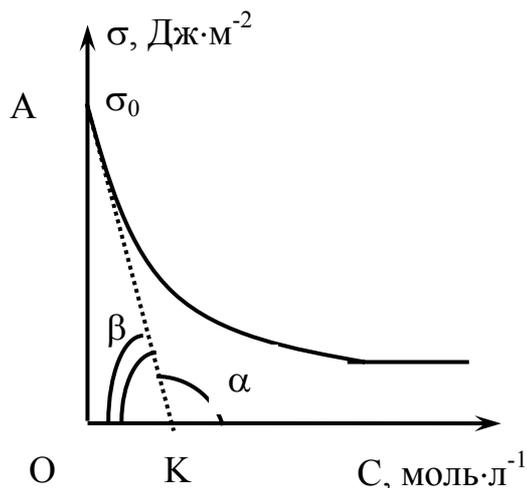


Рис. 1.7. Графический метод определения поверхностной активности ПАВ

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \rightarrow 0} = -tg\alpha = tg\beta = m/n, \quad (1.15)$$

где m – численное значение величины отрезка **АО** (Дж·м⁻²);

n – численное значение величины отрезка **ОК** (моль·л⁻¹).

Поверхностная активность (g) связана с постоянными уравнения Шишковского (1.11) соотношением (1.16):

$$g = A \cdot B \quad (1.16)$$

Для растворов ПАВ в полярных растворителях при комнатной температуре выполняется *правило Траубе*: поверхностная активность ПАВ одного гомологического ряда при увеличении длины углеводородного радикала на группу $-CH_2$ возрастает в **3.2 (3-3.5)** раза.

Для двух соседних членов гомологического ряда ПАВ при $T = \text{const}$ имеем:

$$g_{n+1}/g_n = 3.2, \quad (1.17)$$

где n – число $-CH_2$ -групп в молекуле ПАВ.

Если длина углеводородных радикалов двух членов гомологического ряда различается на m групп $-CH_2$ -, то вместо выражения (1.15) получаем:

$$g_{n+m} / g_n = 3.2^m . \quad (1.18)$$

Экспериментально также установлено, что для растворов **ПАВ** одного гомологического ряда, имеющих одинаковое значение поверхностного натяжения, соотношение концентраций должно быть следующим:

$$C_n / C_{n+m} = 3.2^m . \quad (1.19)$$

Соотношение (1.19), как и (1.17, 1.18), справедливо для полярных растворителей и при комнатной температуре.

1.4. Адсорбция на границе раздела фаз «жидкость (раствор) - газ»

1.4.1. Адсорбция по Гиббсу

Поверхностными явлениями называют процессы, происходящие на границе раздела фаз в межфазном поверхностном слое. Эти явления протекают самопроизвольно, что обусловлено стремлением системы к уменьшению избыточной энергии поверхностного слоя.

Уменьшение поверхностной энергии Гиббса при $P, T = const$, как следует из уравнения (1.2), может происходить как за счет снижения σ , так и в результате уменьшения площади поверхностного слоя.

К числу явлений, приводящих к уменьшению поверхностного натяжения на границе раздела фаз, относится *адсорбция*.

Адсорбция растворенного вещества (адсорбата) на границе раздела фаз «раствор - газ» - это самопроизвольный процесс перераспределения его молекул между поверхностным слоем и объемной фазой раствора.

Для количественного описания процесса адсорбции применяют две величины: абсолютную адсорбцию (или адсорбцию по Лэнгмюру, a) и избыточную адсорбцию (или адсорбцию по Гиббсу, Γ).

Физический смысл адсорбции по Гиббсу вытекает из соотношения (1.20):

$$\Gamma = \frac{(n_{пов} - n_{об})}{S} = \frac{(C_{пов} - C_{об}) \cdot V}{S}, \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2}, \quad (1.20)$$

где S – площадь поверхностного слоя, м^2 ;

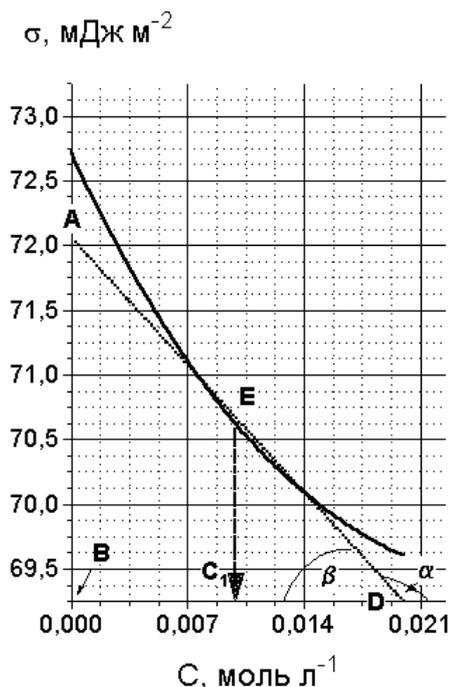


Рис. 1.8. Изотерма поверхностного натяжения водного раствора нонановой кислоты при $T = 293 \text{ K}$

$n_{пов}$ – количество (моль) растворенного вещества в поверхностном слое толщиной h и объемом V ;

$n_{об}$ – количество (моль) растворенного вещества в фазе раствора с таким же объемом V ;

$C_{пов}$ и $C_{об}$ – концентрация растворенного вещества в поверхностном слое и объемной фазе, моль·л⁻¹.

Таким образом, адсорбция по Гиббсу – избыток моль растворенного вещества в поверхностном слое по сравнению с количеством моль этого вещества в таком же объеме фазы раствора, приходящийся на единицу площади поверхностного слоя.

Согласно термодинамической теории Гиббса, адсорбция Γ при $T = const$ определяется по формуле

(1.21) (уравнение Гиббса):

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_T, \quad (1.21)$$

где Γ – адсорбция по Гиббсу, моль·м⁻²;

C – концентрация адсорбата в растворе, моль·л⁻¹;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

T – абсолютная температура, К;

σ – поверхностное натяжение, Дж·м⁻².

Из уравнения (1.21) видно, что адсорбцию по Гиббсу можно рассчитать, если известна величина производной $d\sigma/dC$, которую определяют графически по изотерме поверхностного натяжения.

Рассмотрим изотерму поверхностного натяжения для водного раствора ПАВ (нонановая кислота) (рис. 1.8). Для определения величины $d\sigma/dC$ проводят касательную к кривой в точке E, соответствующей заданной концентрации $C_1 = 0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Производную

$d\sigma/dC$ рассчитывают по: $\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C_1} = tg\alpha = -tg\beta$, где $tg\beta = AB/BD$. Величину адсорбции по Гиббсу при концентрации адсорбата C_1 вычисляют по:

$$\Gamma_{C_1} = \frac{C_1}{R \cdot T} \cdot tg\beta = \frac{0.01}{8.31 \cdot 293} \cdot \left(\frac{(72.06 - 69.25) \cdot 10^{-3}}{0.020 - 0.000} \right) = 5.64 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Зная величины адсорбции Γ_{C_i} при различных концентрациях раствора C_i , можно построить графическую зависимость $\Gamma = f(C)$ при $T = const$, которую называют изотермой адсорбции по Гиббсу.

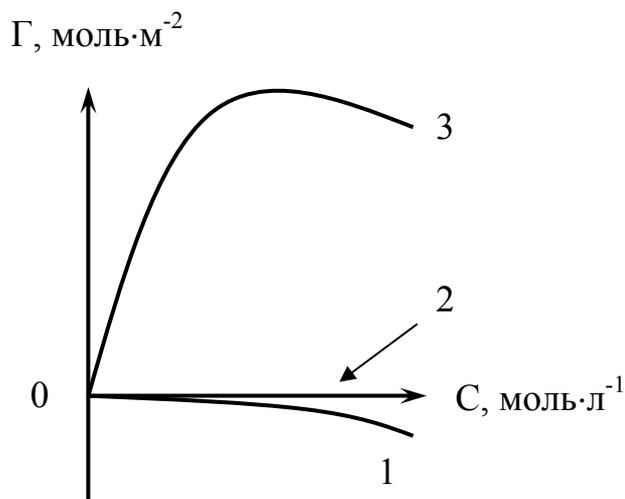


Рис. 1.9. Изотермы адсорбции по Гиббсу для водных растворов различных веществ:
1 – ПИВ; 2 – ПНВ; 3- ПАВ

Аналогично, из соответствующих изотерм поверхностного натяжения, рассчитывают адсорбцию по Гиббсу для **ПНВ** и **ПИВ**. Знак Γ_{C_i} определяется знаком производной $\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C_i}$,

поэтому адсорбция по Гиббсу может быть отрицательной (**ПИВ**) и положительной (**ПАВ**). Для **ПНВ** $\sigma \neq f(C)$, поэтому $\Gamma \approx 0$.

На рис. 1.9 представлены три типа изотерм адсорбции по Гиббсу для различных классов веществ (**ПАВ**, **ПИВ**, **ПНВ**).

1.4.2. Адсорбция по Лэнгмюру

Адсорбция по Лэнгмюру – абсолютное количество моль растворенного вещества (адсорбата), которое адсорбируется (концентрируется) на единице площади поверхности (адсорбента):

$$a = \frac{n_{пов}}{S} = \frac{C_{пов} \cdot V}{S}, \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2}, \quad (1.22)$$

где S – площадь поверхностного слоя, м^2 ;

$n_{\text{пов}}$ и $C_{\text{пов}}$ – количество (моль) и концентрация (моль·л⁻¹) растворенного вещества в поверхностном слое.

Математически зависимость величины адсорбции по Лэнгмюру от концентрации раствора описывается уравнением Лэнгмюра (1.23):

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (1.23)$$

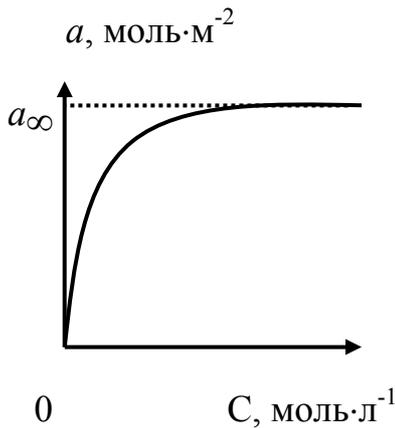


Рис. 1.10. Изотерма адсорбции по Лэнгмюру

где K – константа адсорбционного равновесия, л·моль⁻¹;

C – равновесная концентрация адсорбата, моль·л⁻¹;

a_{∞} – предельная адсорбция, т.е., максимально возможное количество моль адсорбата, которое способно адсорбироваться на 1 м^2 поверхности с образованием мономолекулярного слоя, моль·м⁻².

Графическая зависимость $a = f(C)$ при $T = \text{const}$ называется изотермой адсорбции по Лэнгмюру и приведена на рис. 1.10.

Для определения констант (K и a_{∞}) в уравнении Лэнгмюра, его приводят к одному из линейных видов. Первый вид:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C}. \quad (1.24)$$

Построив график в координатах $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{C}\right)$, получим:

$\frac{1}{a_{\infty}}$ – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, м²·моль⁻¹;

$\frac{1}{a_{\infty} \cdot K} = \text{tg}\alpha$ (α – угол наклона прямой к положительному направлению

оси абсцисс), откуда $K = \frac{1}{a_{\infty} \cdot \text{tg}\alpha}$ (л·моль⁻¹) (рис. 1.11).

Второй вид:

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{a_\infty \cdot K} + \frac{1}{a_\infty} \cdot C. \quad (1.25)$$

Построив график в координатах $C/a = f(C)$ (рис. 1.12), по тангенсу угла наклона прямой ($\text{tg}\beta$) можно определить величину предельной адсорбции, а по отрезку, отсекаемому на оси ординат, величину $\frac{1}{a_\infty \cdot K}$. Зная две эти величины, можно рассчитать константу адсорбционного равновесия K .

Найденную экспериментально (по одному из приведенных способов) величину a_∞ можно использовать для расчета площади, занимаемой одной молекулой **ПАВ** в поверхностном слое.

Учитывая, что в случае предельной адсорбции молекулы **ПАВ** покрывают всю поверхность раздела фаз мономолекулярным слоем, можно записать:

$$a_\infty = \frac{n_{\infty}^{\text{пов}}}{S}, \quad (1.26)$$

где $n_{\infty}^{\text{пов}}$ - максимально возможное количество моль **ПАВ**, которое может адсорбироваться на поверхности площадью S .

Обозначим через S_0 - площадь, которую занимает одна молекула **ПАВ** в поверхностном слое ($\text{м}^2 \cdot \text{молек}^{-1}$). Тогда произведение

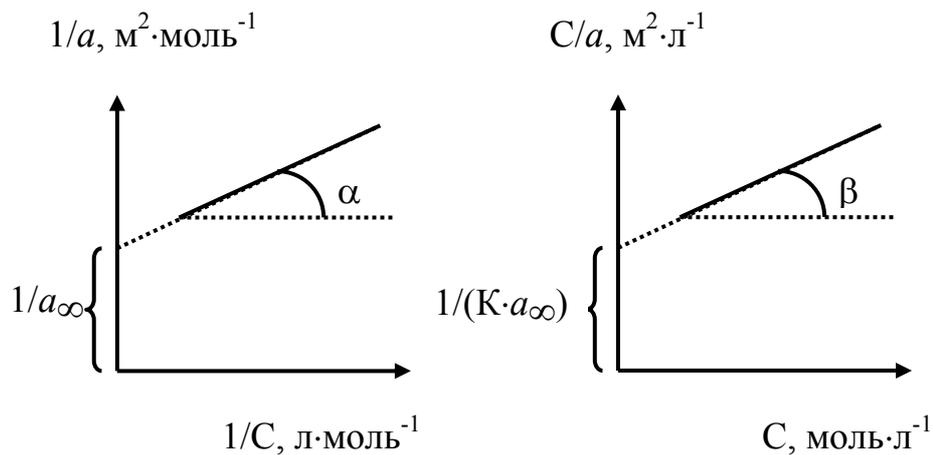


Рис. 1.11. Зависимость $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{C}\right)$ Рис. 1.12. Зависимость $\frac{C}{a} = f(C)$

$(S_0 \cdot N_{Av})$ - это площадь, которую занимает **1 моль ПАВ** в поверхностном слое, $\text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Если известно, сколько **моль ПАВ** находится на поверхности с площадью S при максимальном ее заполнении ($n_{\infty}^{ПОВ}$), тогда площадь всей поверхности (S) равна:

$$S = S_0 \cdot N_{Av} \cdot n_{\infty}^{ПОВ} \quad (1.27)$$

Подставив (1.27) в (1.26), получим (1.28):

$$S_0 = \frac{1}{N_{Av} \cdot a_{\infty}} \quad (1.28)$$

1.5. Межфазные взаимодействия на границе раздела фаз «жидкость - жидкость»

Выше мы рассматривали поверхностное натяжение на границе раздела фаз «жидкость - газ». Вследствие большой разреженности газа взаимодействием между молекулами жидкости и газа можно пренебречь. Как указывалось выше, в данном случае равнодействующая сил межмолекулярного взаимодействия для молекул жидкости поверхностного слоя всегда направлена в сторону жидкости. Этого нельзя сказать при рассмотрении границы раздела фаз «жидкость - жидкость».

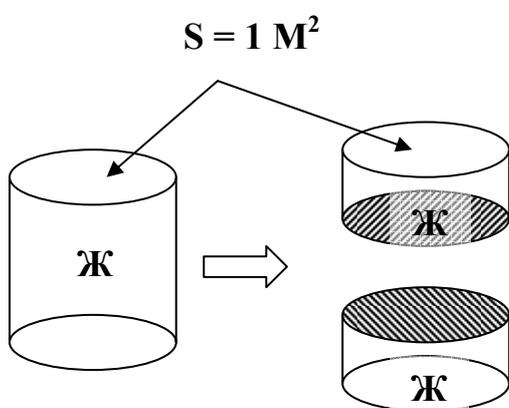


Рис. 1.13

Если жидкости близки по полярности, то они смешиваются друг с другом во всех отношениях, образуя гомогенную систему, в которой отсутствует граница раздела фаз и нет смысла говорить о величине межфазного поверхностного натяжения. Если же полярности двух жидкостей значительно отличаются друг от друга, то эти жидкости либо смешиваются ограниченно, либо практически нерастворимы

друг в друге. В этом случае при смешении двух жидкостей образуется гетерогенная система с границей раздела фаз « $Ж_1 - Ж_2$ », которая характеризуется определенной величиной межфазного поверхностного натя-

жения. Равнодействующая межмолекулярных сил на границе «Ж₁-Ж₂» ($\sigma_{ж_1-ж_2}$) будет направлена в сторону той жидкости, с которой интенсивность взаимодействия молекул выше.

Силы взаимодействия (сцепления) между молекулами внутри конденсированной фазы (в данном случае, жидкости) называются силами *когезии*. Количественной характеристикой этих сил является работа когезии ($A_{ког}$).

Работа когезии – это работа, затрачиваемая на преодоление сил сцепления между молекулами жидкости (на разрыв), и приводящая к образованию двух новых поверхностей раздела фаз («жидкость - газ») (рис. 1.13). Если образуются новые поверхности, каждая с площадью, равной 1 м^2 , то:

$$A_{ког} = 2 \cdot \sigma_{ж-г}, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}. \quad (1.29)$$

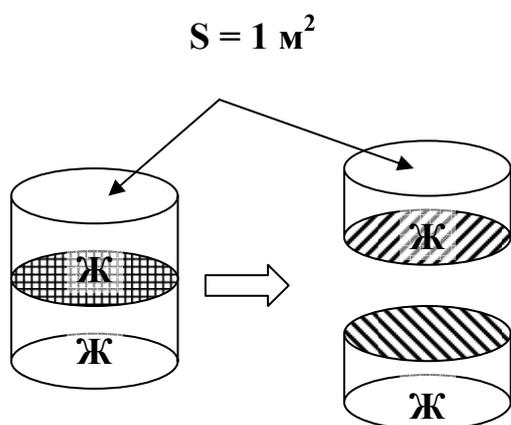


Рис. 1.14

Силы взаимодействия между молекулами двух различных конденсированных фаз (в нашем случае «жидкость 1 – жидкость 2») называются силами *адгезии*. Количественной характеристикой сил адгезии является работа адгезии ($A_{ад}$).

Работа адгезии – это работа, затрачиваемая на преодоление сил взаимодействия между молекулами двух различных жидкостей (отрыв), приводящая

к образованию двух новых поверхностей раздела фаз. Если образуются поверхности с площадью 1 м^2 каждая (и исчезает старая поверхность раздела фаз такой же площади) (рис. 1.14), то:

$$A_{адг} = \sigma_{ж_1-г} + \sigma_{ж_2-г} - \sigma_{ж_1-ж_2}, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}. \quad (1.30)$$

Уравнение (1.30) называют уравнением Дюпре.

Адгезия – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии молекул двух соприкасающихся поверхностей конденсированных фаз. В переводе с английского адгезия означает «прилипание» (*adhesion*). Прилипание двух конденсированных фаз является результатом стремления системы к уменьшению поверхностной энергии

на границе раздела этих фаз, поэтому этот процесс протекает самопроизвольно вследствие чего протекает самопроизвольно.

Рассмотрим поведение одной жидкости ($Ж_1$ или $Ж_3$), нанесенной на поверхность другой ($Ж_2$). При этом может иметь место поверхностное явление, называемое *смачиванием*. Смачивание – это адгезионное взаимодействие двух конденсированных фаз в присутствии третьей, чаще газообразной фазы.

При нанесении капли одной жидкости на поверхность другой жидкости после установления равновесия можно наблюдать различные варианты смачивания (рис. 1.15).

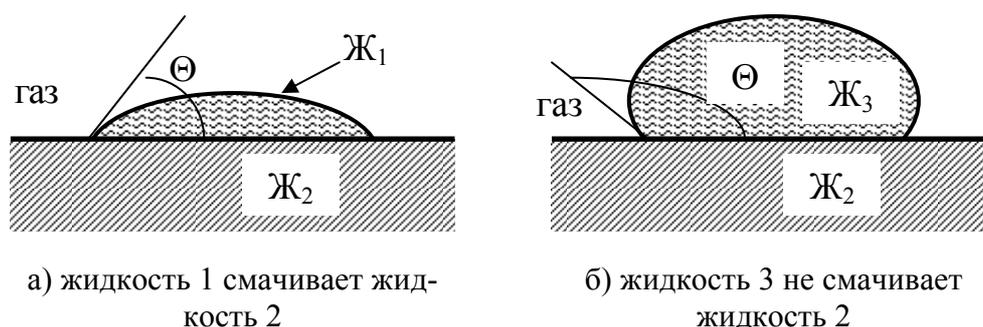


Рис. 1.15

Количественной характеристикой смачивания является угол смачивания Θ - угол, который образует касательная, проведенная к поверхности капли в точке соприкосновения трех фаз, с поверхностью жидкости, на которую она нанесена. Поскольку этому определению удовлетворяют два угла, условились отсчитывать Θ в сторону капли нанесенной жидкости.

Если $\Theta < 90^\circ$, то имеет место смачивание (рис. 1.15а).

Если $\Theta > 90^\circ$, то наблюдается ограниченное смачивание, или несмачивание (рис. 1.15б).

В случае, если $\Theta \approx 0^\circ$, происходит полное смачивание, называемое также растеканием.

Растекание одной жидкости по поверхности другой количественно характеризуется коэффициентом растекания по Гаркинсу (f), который рассчитывают по формуле:

$$f = A_{адз} - A_{коз} \quad (1.31)$$

Если $f > 0$, то жидкость $\mathbf{Ж}_1$ растекается по поверхности жидкости $\mathbf{Ж}_2$, если $f < 0$ – не растекается. Из (1.31) следует, что растекание происходит в том случае, если работа адгезии превышает работу когезии растекающейся жидкости. Поскольку с повышением температуры обычно увеличивается работа адгезии и уменьшается работа когезии смачивающей жидкости $\mathbf{Ж}_1$, то способность к растеканию с ростом температуры возрастает.

Следует отметить, что явление растекания ($f > 0$) наблюдается только в том случае, когда на поверхность полярной жидкости наносят неполярную. В этом случае взаимодействие между молекулами граничащих фаз будет больше, чем между молекулами внутри неполярной жидкости ($A_{адг} > A_{ког}$). В противном случае будем иметь $A_{ког} > A_{адг}$ и $f < 0$.

Если в уравнение (1.31) подставить значения $A_{адг}$ и $A_{ког}$ из (1.29, 1.30), то получим соотношение (1.32):

$$f = (\sigma_{\mathbf{Ж}_1-\Gamma} + \sigma_{\mathbf{Ж}_2-\Gamma} - \sigma_{\mathbf{Ж}_1-\mathbf{Ж}_2}) - 2 \cdot \sigma_{\mathbf{Ж}_1-\Gamma} = \sigma_{\mathbf{Ж}_2-\Gamma} - \sigma_{\mathbf{Ж}_1-\Gamma} - \sigma_{\mathbf{Ж}_1-\mathbf{Ж}_2} \quad (1.32)$$

Из уравнения (1.32) видно, что уменьшение поверхностного натяжения $\sigma_{\mathbf{Ж}_1-\Gamma}$ увеличит растекание жидкости $\mathbf{Ж}_1$ по поверхности жидкости $\mathbf{Ж}_2$.

При контакте двух жидкостей, ограниченно растворимых друг в друге, постепенно происходит их взаимное насыщение, что обычно ведет к ухудшению растекания одной жидкости по поверхности другой. Это объясняется тем, что после взаимного насыщения жидкостей друг другом коэффициент растекания уменьшается практически до нуля или даже становится отрицательным. Основной вклад в уменьшение величины коэффициента растекания f вносит снижение поверхностного натяжения $\mathbf{Ж}_2$ (см. уравнение (1.32)) за счет образования на ее поверхности мономолекулярного слоя жидкости $\mathbf{Ж}_1$.

Запишем соотношение (1.32) для случая, когда жидкости $\mathbf{Ж}_1$ и $\mathbf{Ж}_2$ взаимно насыщены:

$$f = \sigma_{\mathbf{Ж}_2-\Gamma, \text{НАС}} - \sigma_{\mathbf{Ж}_1-\Gamma, \text{НАС}} - \sigma_{\mathbf{Ж}_1-\mathbf{Ж}_2, \text{НАС}} \quad (1.33)$$

Как указывалось выше, в состоянии их взаимного насыщения коэффициент растекания $f = 0$. В этом случае уравнение (1.33) примет вид:

$$0 = \sigma_{\mathbf{Ж}_2-\Gamma, \text{НАС}} - \sigma_{\mathbf{Ж}_1-\Gamma, \text{НАС}} - \sigma_{\mathbf{Ж}_1-\mathbf{Ж}_2, \text{НАС}} \quad (1.34)$$

Из уравнения (1.34) можно получить соотношение, которое называют *правилом Антонова*. Согласно правилу Антонова, поверхностное натяжение на границе двух взаимнонасыщенных жидкостей приближенно равно разности между поверхностными натяжениями этих жидкостей на границе с воздухом:

$$\sigma_{ж_1-ж_2,НАС} = \sigma_{ж_2-г,НАС} - \sigma_{ж_1-г,НАС} \quad (1.35)$$

В уравнении (1.35) $\sigma_{ж_2-г,НАС}$ - поверхностное натяжение более полярной жидкости.

1.6. Методы определения поверхностного натяжения на границе раздела «жидкость – газ»

Методы определения поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость-газ» делятся на статические, полустатические и динамические.

Статические методы дают возможность измерять σ при неподвижной межфазной поверхности. Примером статического метода является *метод капиллярного поднятия*.

Полустатические методы определения σ основаны на достижении системой некоего равновесного состояния, которое не является устойчивым. Примерами полустатических методов являются *метод максимального давления в пузырьке воздуха, метод отрыва кольца и сталагмометрический метод*.

В основе динамических методов лежит измерение σ при движущейся поверхности раздела фаз. Недостатком динамических методов является сложность их аппаратного оформления.

Сталагмометрический метод

Сталагмометр представляет собой стеклянную трубку с расширением в средней части и капилляром в нижней; на трубке нанесены две круговые метки, M_1 и M_2 , ограничивающие объем жидкости V (рис. 1.16). При вытекании из сталагмометра объема жидкости V через кончик капилляра 1 количество капель n зависит от поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{ж-г}$ и ее плотности $\rho_{ж}$.

Вес капли рассчитывают по формуле (1.36):

$$q = \frac{V \cdot \rho_{ж} \cdot g}{n}, \quad (1.36)$$

где $\rho_{ж}$ – плотность жидкости, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$;
 g – ускорение свободного падения, $\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$.
 В основе метода лежит положение о том, что в момент отрыва капли сила ее тяжести q (вес капли) уравнивается силами поверхностного натяжения F :

$$q = F = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma_{ж-г}, \quad (1.37)$$

где r – радиус капилляра, м.

Приравнивая правые части уравнений (1.36) и (1.37), получим следующее соотношение (1.38):

$$2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma_{ж-г} = \frac{V \cdot \rho_{ж} \cdot g}{n}. \quad (1.38)$$

Из последнего соотношения выражают величину $\sigma_{ж-г}$:

$$\sigma_{ж-г} = \frac{V \cdot \rho_{ж} \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot n}. \quad (1.39)$$

Из (1.39) видно, что для нахождения поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость-газ» сталагмометрическим методом необходимо знать радиус капилляра.

Так как радиус капилляра неизвестен, то поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г}$ находят путем сравнения данных по истечению из сталагмометрической трубки исследуемой жидкости и стандартной жидкости с известным значением поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$.

Уравнение (1.39) для стандартной жидкости может быть записано в виде (1.40):

$$\sigma_{ст} = \frac{V \cdot \rho_{ст} \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot n_{ст}}, \quad (1.40)$$

где $n_{ст}$ – количество капель при вытекании из сталагмометра стандартной жидкости.

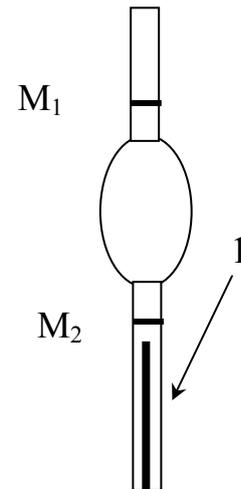


Рис. 1.16.

Разделив (1.39) на (1.40), получаем формулу для расчета поверхностного натяжения исследуемой жидкости (1.41):

$$\sigma_{ж-г} = \sigma_{ст} \frac{\rho_{ст} \cdot n_{ст}}{\rho_{ж} \cdot n} \quad (1.41)$$

В качестве стандартной жидкости чаще всего используют дистиллированную воду, зависимость поверхностного натяжения которой от температуры описывается формулой (1.42))

$$\sigma_{H_2O} = [72,75 - 0,15 \cdot (T - 293)] \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}. \quad (1.42)$$

Эксперимент проводят следующим образом. Сталагмометр закрепляют в штативе. Стакан с водой поднимают так, чтобы конец сталагмометрической трубки погрузился в жидкость. С помощью резиновой груши заполняют сталагмометр водой выше метки M_1 (избегая образования пузырьков). Опускают стакан с водой на стол, убирают резиновую грушу. Вода начинает вытекать из сталагмометра. Подсчет капель начинают, когда уровень воды совпадет с меткой M_1 и заканчивают, когда он совпадет с меткой M_2 . Опыт повторяют 2-3 раза. Расхождение в количестве подсчитанных капель не должно превышать 1-2. Для расчетов используют среднее значение числа капель.

Метод Ребиндера

Представим себе пузырек воздуха, находящийся на кончике капилляра, касающегося поверхности жидкости (рис. 1.17).

Как видно из рис. 1.17, поверхность жидкости, граничащей с пузырьком воздуха, искривлена (отрицательная кривизна). По мере роста внешнего давления радиус пузырька воздуха R (т.е., радиус кривизны поверхности жидкости) вначале уменьшается (см. рис. 17а, 17б), а затем увеличивается (рис. 17в).

В результате искривления поверхности раздела фаз возникает капиллярное давление ΔP , величина которого в соответствии с формулой (1.43) вначале увеличивается, а затем уменьшается:

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \sigma_{ж-г}}{R}, \quad (1.43)$$

Это давление достигает максимального значения ΔP_{max} в тот момент, когда пузырек имеет форму полусферы, то есть, когда радиус кривизны поверхности жидкости R равен радиусу капилляра r ($R = r$) (рис. 17б).

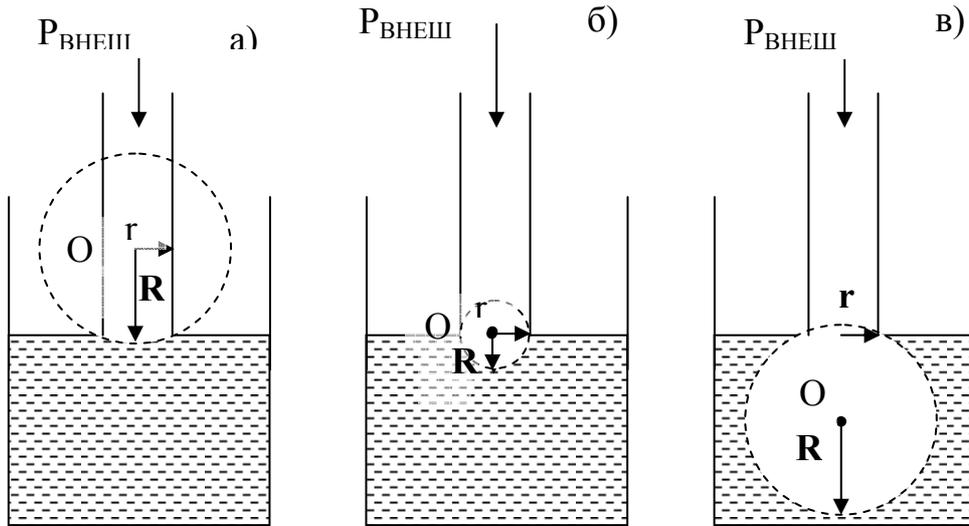


Рис. 1.17. Схема возникновения пузырька воздуха на границе раздела фаз «жидкость-газ» под воздействием внешнего давления (О – центр кривизны)

Чтобы пузырек воздуха удерживался на кончике капилляра, давление на него со стороны жидкости должно быть уравновешено внешним давлением $P_{внеш}$, то есть, должно соблюдаться условие: $P_{внеш} = \Delta P_{max}$.

Увеличение $P_{внеш}$ на бесконечно малую величину по сравнению с ΔP_{max} вызывает дальнейший рост пузырька воздуха. Но радиус кривизны поверхности жидкости при этом уже не уменьшается, а растет ($R > r$). Следовательно, давление со стороны жидкости на пузырек воздуха уменьшается ($\Delta P < \Delta P_{max}$) и не сможет уравновесить $P_{ВНЕШ}$. В результате пузырек воздуха отрывается от капилляра.

Между радиусом капилляра r и величиной ΔP_{max} существует прямая связь:

$$\Delta P_{max} = \frac{2 \cdot \sigma_{ж-г}}{r}. \quad (1.44)$$

Таким образом, измерив $P_{ВНЕШ}$ в момент проскока пузырька воздуха с кончика капилляра и приняв, что $P_{ВНЕШ} = \Delta P_{max}$, можно рассчитать $\sigma_{ж-г}$:

$$\sigma = \frac{r \cdot \Delta P_{max}}{2}. \quad (1.45)$$

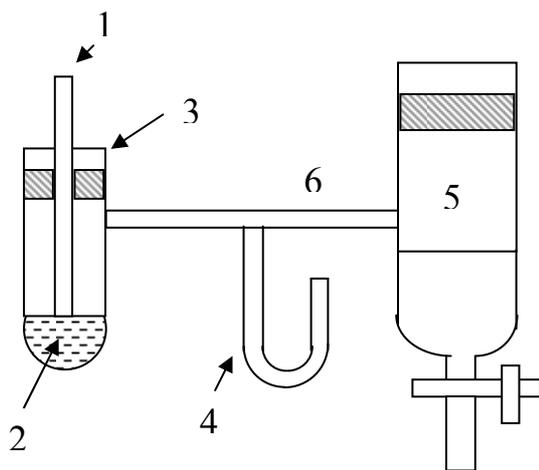


Рис. 1.18. Схема установки для измерения поверхностного натяжения методом максимального давления в пузырьке воздуха (метод Ребиндера)

давление над ней по сравнению с атмосферным давлением, которое имеет место в капилляре.

В установке, разработанной П.А. Ребиндером для измерения поверхностного натяжения, используется второй способ создания внешнего давления (см. рис. 1.18).

Капилляр **1** касается исследуемой жидкости **2**, налитой в герметичный сосуд **3** с отводом **6**, который соединен с системой, создающей разрежение над жидкостью **2**. Разрежение измеряется манометром **4**. Давление внутри капилляра, то есть, внешнее давление ($P_{ВНЕШ}$), под действием которого формируется пузырек на кончике капилляра, равно разности между атмосферным давлением ($P_{АТМ}$) и давлением $P_{Ж}$ внутри сосуда **3** ($P_{ВНЕШ} = P_{АТМ} - P_{Ж}$). Давление $P_{Ж}$ можно уменьшить с помощью воронки **5**, если из нее по каплям выливать воду.

Когда сосуд **3** сообщен с атмосферой (пробка извлечена из воронки **5**), то $P_{внеш} = 0$, так как $P_{Ж} = P_{атм}$. Уменьшение давления $P_{Ж}$ по сравнению с атмосферным приводит к увеличению $P_{внеш}$ и росту пузырька воздуха. Проскок пузырька воздуха произойдет в тот момент, когда $P_{внеш}$ превышает ΔP_{max} на бесконечно малую величину, так как в этот момент пузырек находится в неустойчивом состоянии. Момент отрыва пузырька от капилляра фиксируется по максимальному поднятию жидкости в манометре **4**.

Внешнее давление, под действием которого формируется пузырек воздуха на кончике капилляра, опущенного в жидкость, можно создать двумя способами:

- 1) сжимая воздух внутри капилляра и тем самым увеличивая давление в нем по сравнению с атмосферным давлением, под которым находится жидкость вне капилляра;
- 2) создавая разрежение над жидкостью и тем самым уменьшая да-

Чтобы исключить трудоемкую операцию по измерению радиуса капилляра r используют относительный метод. Для этого находят константу $K = r/2$ сосуда **3**, используя стандартную жидкость с известным значением $\sigma_{ст}$.

Константа сосуда **3** (K) находится из соотношения (1.46):

$$K = \frac{\sigma_{ст}}{\Delta P_{max}}. \quad (1.46)$$

Опыт по определению K проводят следующим образом. В сосуд **3** наливают стандартную жидкость, плотно закрывают его пробкой с капилляром, следя за тем, чтобы кончик капилляра едва касался поверхности воды. Создают разрежение в сосуде **3** и определяют уровень наибольшего поднятия жидкости в манометре **4**. Опыт повторяют несколько раз и определяют среднее значение $h_{см}$.

Затем определяют первоначальный уровень в манометре h_0 , сообщая последний с атмосферой (вынимая пробку из воронки **5**). Так как давление фиксируем по манометру, то:

$$K = \frac{\sigma_{ст}}{h_{ст} - h_0}. \quad (1.47)$$

Определив константу прибора, аналогичный опыт проводят с раствором **ПАВ**, поверхностное натяжение которого надо определить. Для этого в сосуд **3** наливают этот раствор, плотно закрывают его резиновой пробкой с капилляром **1**. Создав разрежение в сосуде **3**, по манометру **4** определяют уровень наибольшего поднятия жидкости в манометре h и первоначальный уровень в манометре h_0 .

Тогда поверхностное натяжение раствора будет равно:

$$\sigma = K \cdot (h - h_0) = \sigma_{ст} \cdot \frac{h - h_0}{h_{ст} - h_0}. \quad (1.48)$$

Если в качестве стандартной жидкости используется вода, то ее поверхностное натяжения при любой температуре T можно определить по эмпирической формуле (1.42).

1.7. Экспериментальная часть

1.7.1. Лабораторная работа № 1. Определение поверхностной активности ПАВ

Оборудование, приборы, реактивы: прибор Ребиндера, водные растворы ПАВ: пропанола ($C = 1,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$), бутанола ($C = 0,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) и пентанола ($C = 0,2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$), 5 конических колб.

1. Согласно варианту из исходного раствора ПАВ приготовить 5 растворов с концентрациями C_1, C_2, C_3, C_4 и C_5 (см. табл. 1.2), производя расчеты по формуле: $C_{\text{приг}} \cdot V_{\text{приг}} = C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}}$. Объемыготавливаемых растворов – 25 мл.

2. По методу Ребиндера (см. подраздел 1.6) определить поверхностное натяжение всех приготовленных растворов. Результаты измерений на приборе внести в табл. 1.3. При проведении измерений вначале следует определить поверхностное натяжение воды, а затем растворов ПАВ, переходя от более разбавленного к более концентрированному раствору.

Таблица 1.2.

Задания по вариантам

№№ раствора	Концентрацииготавливаемых растворов, $C, \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$					
	пропанол		бутанол		пентанол	
1	0,20	0,15	0,09	0,07	0,02	0,03
2	0,24	0,22	0,13	0,12	0,04	0,05
3	0,36	0,28	0,18	0,16	0,06	0,07
4	0,48	0,38	0,22	0,20	0,10	0,08
5	0,70	0,50	0,28	0,24	0,15	0,12
	№№ задач (раздел 1.1 [7])					
	6	9	10	11	12	13

3. По формуле (1.42) рассчитать значение $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ при температуре опыта, а по формуле (1.48) – поверхностное натяжение каждого из исследуемых растворов (σ_i).

3. Построить график зависимости $\sigma = f(C)$. Определить поверхностную активность ПАВ g (раздел 1.3).

Результаты измерений по методу Ребиндера

$C_{ПАВ}$, моль·л ⁻¹	Высота поднятия жидкости в манометре					σ , мДж·м ⁻²
	h_0 , мм	h , мм				
		1	2	3	средн.	
$C = 0$ (H ₂ O)						
$C_1 =$						
$C_2 =$						
$C_3 =$						
$C_4 =$						
$C_5 =$						

Для защиты лабораторной работы № 1 необходимо знать: методическую часть (раздел 1.6), экспериментальную часть (раздел 1.7) и теоретическую часть (разделы 1.1-1.3), а также решить задачи согласно варианту (см. табл. 1.2).

1.7.2. Лабораторная работа № 2. Определение площади, занимаемой молекулой ПАВ в поверхностном слое

Оборудование, приборы, реактивы: сталагмометр, водные растворы ПАВ: бутанола ($C = 0,50$ моль·л⁻¹) и изобутанола ($C = 0,5$ моль·л⁻¹), 4 стаканчика объемом 50-100 мл.

1. Согласно варианту (см. табл. 1.4) из исходного раствора ПАВ приготовить растворы с концентрациями C_1 , C_2 , C_3 и C_4 , произведя расчеты по формуле: $C_{приг} \cdot V_{приг} = C_{исх} \cdot V_{исх}$. Объемготавливаемых растворов – 20 мл.

2. Сталагмометрическим методом (раздел 1.6) определить поверхностное натяжение исследуемых растворов. При проведении измерений вначале следует определять поверхностное натяжение более разбавленных растворов, постепенно переходя к более концентрированным. Экспериментальные данные оформляют в виде таблицы (табл. 1.5).

3. По формуле (1.42) рассчитать поверхностное натяжение воды σ_{H_2O} при температуре опыта.

Таблица 1.4.

Задания по вариантам

№№ опыта	Концентрации приготавливаемых растворов, C , моль·л ⁻¹					
	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4	Вариант 5	Вариант 6
	бутанол	изобутанол	бутанол	изобутанол	бутанол	изобутанол
1	0,10	0,01	0,08	0,10	0,05	0,08
2	0,14	0,05	0,12	0,14	0,10	0,12
3	0,20	0,13	0,13	0,20	0,13	0,16
4	0,26	0,18	0,18	0,26	0,18	0,21
№№ задач (раздел 1.2 [7])						
	2	5	7	8	9	11

Таблица 1.5.

Результаты сталагмометрических измерений для исследуемых растворов

Исследуемая жидкость	Число капель в опыте № 1	Число капель в опыте № 2	Число капель в опыте № 3	Среднее число капель
Вода	$n'_{ст}$	$n''_{ст}$	$n'''_{ст}$	$n_{ст, ср}$
Раствор № 1	n'_1	n''_1	n'''_1	$n_{1, ср}$
Раствор № 2	n'_2	n''_2	n'''_2	$n_{2, ср}$
Раствор № 3	n'_3	n''_3	n'''_3	$n_{3, ср}$
Раствор № 4	n'_4	n''_4	n'''_4	$n_{4, ср}$

4. Рассчитать поверхностное натяжение каждого из растворов по формуле (1.41), приняв, что $\rho_{H_2O} \approx \rho_{p-ра}$.

5. Построить изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$.

6. Графическим методом определить адсорбцию по Гиббсу при концентрациях ПАВ: 0,04; 0,06; 0,08 моль·л⁻¹ (раздел 1.4.1).

7. Приняв условие, что $a \approx \Gamma$ в области малых концентрация ПАВ, построить график зависимости $1/a = f(1/C)$ и определить величину a_∞ (раздел 1.4.1-1.4.2).

8. Воспользовавшись формулой (1.28), рассчитать площадь, занимаемую молекулой ПАВ в поверхностном слое (S_0).

Для защиты лабораторной работы № 2 необходимо знать методическую часть (раздел 1.6), экспериментальную часть (раздел 1.7.2) и теоретическую часть (раздел 1.4), а также решить задачи согласно варианту (см. табл. 1.4).

1.7.3. Лабораторная работа № 3. Определение поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость 1 – жидкость 2» (правило Антонова)

Оборудование, приборы, реактивы: сталагмометр, делительная воронка, магнитная мешалка, органические жидкости (бензол, толуол, четыреххлористый углерод), мерные пробирки, стаканчики.

1. Согласно варианту (табл. 1.6) приготовить смесь из органической жидкости и воды. Смесь перемешивать в течение **30-40 мин** с помощью магнитной мешалки.

Таблица 1.6.

Задания по вариантам

Жидкость	Объемы смешиваемых жидкостей, мл					
	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4	Вариант 5	Вариант 6
H ₂ O	10	11	12	13	14	15
C ₆ H ₆	10	-	-	12	-	-
C ₆ H ₅ CH ₃	-	12	-	-	11	-
CCl ₄	-	-	15	-	-	12

2. Перелить смесь в делительную воронку, подождать некоторое время, пока не произойдет расслоение смеси на органический и водный слой.

3. Аккуратно открывая кран, слить из воронки нижний слой в один стаканчик, а верхний слой – в другой.

4. Сталагмометрическим методом произвести подсчет количества капель при исследовании сначала стандартной жидкости – дистиллированной воды, - затем водного и органического слоев (раздел 1.6). Каждый опыт повторяют 4 раза. При проведении измерений сталаг-

мометр необходимо предварительно промывать исследуемой жидкостью. Результаты занести в табл. 1.7.

Таблица 1.7.

Результаты сталагмометрических измерений для исследуемых растворов

Исследуемая жидкость	Число капель в опыте № 1	Число капель в опыте № 2	Число капель в опыте № 3	Число капель в опыте № 4	Среднее число капель
Вода (стандарт)	$n_{1,ст}$	$n_{2,ст}$	$n_{3,ст}$	$n_{4,ст}$	$\bar{n}_{ст}$
Водный слой	n_{1,H_2O}	n_{2,H_2O}	n_{3,H_2O}	n_{4,H_2O}	\bar{n}_{H_2O}
Органический слой	$n_{1,орг}$	$n_{2,орг}$	$n_{3,орг}$	$n_{4,орг}$	$\bar{n}_{орг}$

5. По формуле (1.42) рассчитать поверхностное натяжение воды (σ_{H_2O}) при температуре опыта.

6. По формуле (1.41) рассчитать поверхностное натяжение водного и органического слоя, приняв, что плотность водного слоя приблизительно равна плотности воды, а плотность органического слоя – плотности чистой органической жидкости. Численные значения плотностей исследуемых жидкостей см. [5].

7. По формуле (1.35) определить поверхностное натяжение на границе органического и водного слоев ($\sigma_{ж_1-ж_2}^{нас.}$).

Для защиты лабораторной работы № 3 необходимо знать методическую часть (раздел 1.6), экспериментальную часть (раздел 1.7.3) и теоретическую часть (раздел 1.5).

2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО - ЖИДКОСТЬ»

Граница раздела фаз между твердым телом и жидкостью, как и граница раздела между жидкостью и газом, характеризуется избыточной поверхностной энергией G .

Это обусловлено тем, что состояние атомов, ионов или молекул, образующих решетку твердого тела, на поверхности иное, нежели в объеме твердого тела. Взаимодействия между ними в поверхностном слое не уравновешены, что приводит к протеканию различных поверхностных явлений: адсорбции, адгезии, смачивания и др.

2.1. Адсорбция растворенного вещества на границе раздела фаз «твердое тело – жидкость (раствор)»

Адсорбция – это процесс самопроизвольного концентрирования растворенного в жидкости вещества на поверхности твердого тела.

Твердое вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*. Вещество, которое концентрируется, или адсорбируется, называется *адсорбатом*. Адсорбат в жидкой фазе может находиться в виде молекул или ионов.

Адсорбция вещества на твердой поверхности может быть:

- а) *физической* или *химической* (в зависимости от природы адсорбционных сил);
- б) *молекулярной* или *ионной* (в зависимости от состояния адсорбата в растворе).

2.1.1. Молекулярная адсорбция

Молекулярная адсорбция растворенного вещества на границе раздела «твердое тело - раствор» - это самопроизвольный процесс концентрирования молекул неэлектролита на поверхности твердого адсорбента.

Для количественного описания процесса адсорбции применяют адсорбцию по Лэнгмюру. Адсорбция по Лэнгмюру (a) – абсолютное количество моль (n) растворенного вещества, приходящееся на единицу массы (m) адсорбента:

$$a = \frac{n}{m}, \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}. \quad (2.1)$$

В 1917 г. Лэнгмюр разработал теоретические основы мономолекулярной адсорбции на границе раздела фаз «твердое тело - раствор»:

- адсорбция молекул адсорбата происходит только на *активных центрах* (выступах, местах ненасыщенных связей и т.п.) до образования насыщенного *мономолекулярного слоя*;
- все активные центры *энергетически эквивалентны* (энергия адсорбции всех молекул адсорбата одинакова);
- адсорбция *локализована* (каждый активный центр взаимодействует только с одной молекулой и эта молекула *не переходит* от центра к центру);
- адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом;
- при адсорбции между адсорбатом и адсорбентом *не образуется* химическая связь; взаимодействие происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса ($E_{\text{взаим}} \approx 10-40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), т.е., это – *физическая* адсорбция;
- адсорбция носит *динамический* характер (наряду с абсорбцией происходит и десорбция).

Лэнгмюр вывел уравнение адсорбции, т.е., математическую зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбата в растворе. Вывод основан на кинетических закономерностях и учитывает, что в состоянии адсорбционного равновесия скорости процессов адсорбции ($W_{\text{адс}}$) и десорбции ($W_{\text{дес}}$) адсорбата одинаковы (динамическое равновесие):

$$W_{\text{адс}} = W_{\text{дес}} \quad (2.2)$$

Введем обозначения:

Θ - доля поверхности адсорбента, занятая молекулами адсорбата,

$(1-\Theta)$ – доля свободной поверхности адсорбента.

По физическому смыслу:

$$\Theta = \frac{a}{a_{\infty}}, \quad (2.3)$$

где a – адсорбция по Лэнгмюру, $\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$,

a_{∞} - предельная адсорбция по Лэнгмюру, т.е., максимально возможное количество моль адсорбата, которое в виде мономолекуляр-

ного слоя может адсорбироваться на поверхности 1 г частиц адсорбента, $\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$.

Очевидно, что скорость адсорбции ($W_{\text{адс}}$) пропорциональна концентрации адсорбата в растворе (C , $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и доле свободной поверхности адсорбента ($1-\Theta$):

$$W_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} \cdot (1 - \Theta) \cdot C, \quad (2.4)$$

где $k_{\text{адс}}$ – константа скорости процесса адсорбции.

Скорость десорбции ($W_{\text{дес}}$) определяется только долей занятой адсорбатом поверхности (Θ):

$$W_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \cdot \Theta, \quad (2.5)$$

где $k_{\text{дес}}$ – константа скорости процесса адсорбции.

При наступлении адсорбционного равновесия, учитывая (2.2), получим (2.6):

$$k_{\text{адс}} \cdot (1 - \Theta) \cdot C = k_{\text{дес}} \cdot \Theta \quad (2.6)$$

Выразим из (2.6) величину Θ :

$$\Theta = \frac{k_{\text{адс}} \cdot C}{k_{\text{дес}} + k_{\text{адс}} \cdot C} \quad (2.7)$$

Разделим числитель и знаменатель (2.7) на $k_{\text{дес}}$ и введем обозначение:

$$K = \frac{k_{\text{адс}}}{k_{\text{дес}}}, \quad (2.8)$$

где K – константа адсорбционного равновесия, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$.

После подстановки (2.8) в (2.7) получим:

$$\Theta = \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (2.9)$$

$$\frac{a}{a_{\infty}} = \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (2.10)$$

$$a = a_{\infty} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (2.11)$$

где C – равновесная концентрация адсорбата, т.е., концентрация адсорбата в растворе после установления адсорбционного равновесия.

Графическая зависимость $a = f(C)$ при $T = const$ называется изотермой адсорбции и имеет вид, представленный на рис. 1.10. Величины K и a_∞ называют константами уравнения Лэнгмюра. Для их определения уравнение Лэнгмюра преобразуют к линейному виду (1.24, 1.25). Уравнения (1.24, 1.25) называют *линейными уравнениями изотермы адсорбции Лэнгмюра*. Используя эти уравнения, из зависимостей $1/a = f(1/C)$ (рис. 1.11) или $C/a = f(C)$ (рис. 1.12) определяют численные значения K и a_∞ .

Зная a_∞ , можно рассчитать величину *удельной поверхности* твердого адсорбента $S_{уд}$.

Под удельной поверхностью $S_{уд}$ понимают площадь поверхности, которую имеет единица массы (**1 г** или **1 кг**) твердого адсорбента:

$$S_{уд} = \frac{S_{общ}}{m}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1} \text{ (м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}\text{)} \quad (2.12)$$

Удельная поверхность может быть рассчитана по формуле (2.13):

$$S_{уд} = a_\infty \cdot N_A \cdot S_0, \quad (2.13)$$

где S_0 – площадь, которую занимает одна молекула адсорбата на поверхности твердого адсорбента, $\text{м}^2 \cdot \text{молек}^{-1}$.

Уравнение (2.13) позволяет рассчитать площадь, которую займут молекулы адсорбата в количестве $(a_\infty \cdot N_A)$ на поверхности **1 г (1 кг)** адсорбента в случае предельного заполнения ими этой поверхности мономолекулярным слоем.

Рассмотрим факторы, влияющие на молекулярную адсорбцию.

1. Природа адсорбента, адсорбата и адсорбционной среды. Адсорбенты по своей природе делятся на полярные (глина, силикагель) и неполярные (уголь, сажа). На полярных адсорбентах адсорбируются молекулы полярных веществ, на неполярных – молекулы неполярных веществ. Молекулы адсорбатов, имеющие «дифильное строение» (**ПАВ**) могут адсорбироваться как на полярных, так и на неполярных адсорбентах, ориентируясь в поверхностном слое различным образом (рис. 2.1).

Поскольку при адсорбции из раствора молекулы адсорбата и растворителя являются конкурентами, необходимо исключить ад-

сорбцию молекул среды (растворителя). Совместное влияние природы адсорбента, адсорбата и среды на молекулярную адсорбцию учитывается правилом Ребиндера (правилом уравнивания полярностей).

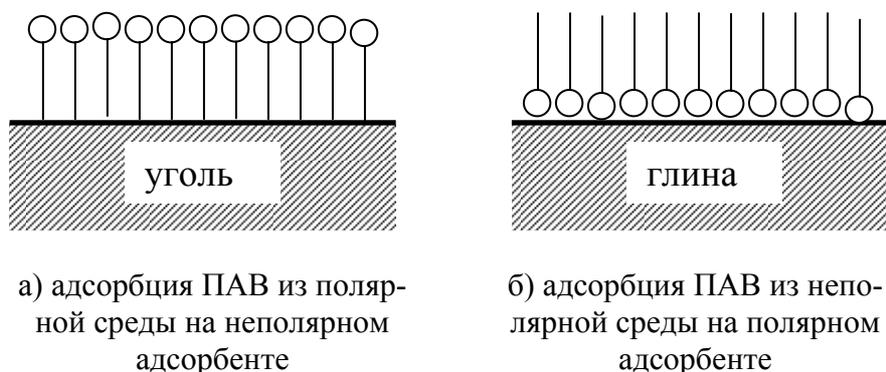


Рис. 2.1.

Адсорбция растворенного вещества **B** на твердом адсорбенте **A** из среды **C** будет идти в том случае, если адсорбция **B** приводит к уравниванию полярностей фаз **A** и **C** (2.14, 2.15):

$$\varepsilon_A < \varepsilon_B < \varepsilon_C, \quad (2.14)$$

$$\varepsilon_A > \varepsilon_B > \varepsilon_C, \quad (2.15)$$

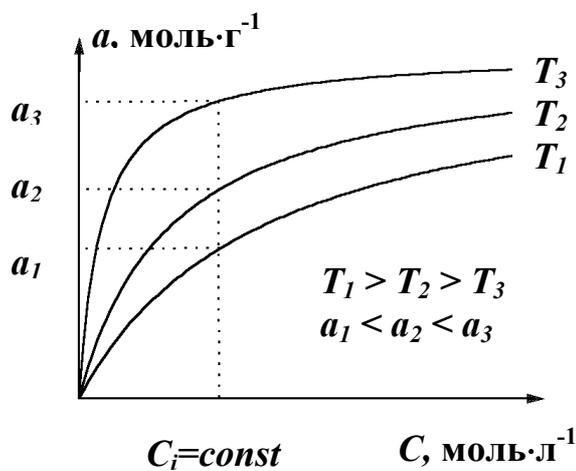


Рис. 2.2. Изотермы адсорбции по Лэнгмюру при различных температурах

где ε_A , ε_B , ε_C – величины диэлектрической проницаемости адсорбента (**A**), адсорбата (**B**) и среды (**C**), характеризующие степень их полярности.

2. Температура.

Процесс адсорбции является экзотермическим ($\Delta H < 0$), поэтому при повышении температуры адсорбционное равновесие смещается в сторону обратного процесса – десорбции (согласно принципу

Ле-Шателье). Константа адсорбционного равновесия уменьшается, что вытекает из уравнения изобары Вант-Гоффа (2.16):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.16)$$

Следовательно, с ростом температуры величина адсорбции (a) уменьшается (рис. 2.2).

Для сокращения времени достижения адсорбционного равновесия используют перемешивание или встряхивание. Эти операции позволяют увеличить скорость процесса диффузии молекул адсорбата к поверхности адсорбента.

2.1.2. Метод определения равновесной концентрации раствора адсорбата

При экспериментальном определении величины адсорбции по Лэнгмюру используют соотношение (2.17):

$$a_i = \frac{(C_i - C_{i,равн})}{m} \cdot V, \quad (2.17)$$

где C_i – концентрация исходного раствора адсорбата (до адсорбции), $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$;

$C_{i,равн}$ – равновесная концентрация раствора адсорбата (после установления адсорбционного равновесия), $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$;

V – объем раствора адсорбата, л;

m – масса навески адсорбента, г.

Если растворы адсорбата окрашены, то для определения их концентраций можно использовать *метод фотоколориметрии*.

Этот метод основан на уменьшении интенсивности падающего на систему света (I_0) в результате его поглощения. Прибор, позволяющий сопоставить интенсивности падающего (I_0) и прошедшего через раствор (I_{np}) света, называется фотоэлектроколориметром (ФЭК). С помощью ФЭКа измеряют величину оптической плотности D :

$$D = \lg \left(\frac{I_0}{I_{np}} \right), \quad (2.18)$$

где $I_{np} = I_0 - I_{погл}$.

Явление поглощения света наблюдается в истинных окрашенных растворах и подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера (2.19):

$$I_{np} = I_0 \exp(-k \cdot C \cdot l), \quad (2.19)$$

где C – концентрация раствора, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$;

k – коэффициент пропорциональности, учитывающий уменьшение интенсивности светового потока, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$;

l – толщина слоя раствора, см .

Преобразуем уравнение (2.18), используя формулу (2.19):

$$D = \lg\left(\frac{I_0}{I_{np}}\right) = \frac{l}{2.303} \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I_{np}}\right) = \frac{k}{2.303} \cdot C \cdot l = \varepsilon \cdot C \cdot l, \quad (2.20)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), численно равный оптической плотности раствора, имеющего концентрацию $C = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и толщину слоя $l = 1 \text{ см}$.

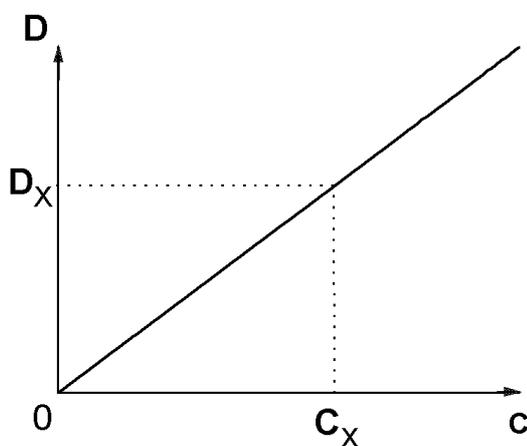


Рис. 2.3. График зависимости оптической плотности раствора (D) от концентрации красителя (C)

Очевидно, что график зависимости $D = f(C)$ представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат (рис. 2.3). Этот график позволяет определить концентрацию раствора окрашенного вещества (C_x) по известному значению его оптической плотности (D_x).

2.1.3. Ионная адсорбция

Молекулы электролита в растворе распадаются на ионы, поэтому адсорбция электролитов из растворов на твердых адсорбентах является ионной. Существенное влияние на адсорбцию ионов электролита оказывает природа твердого адсорбента. В общем случае адсорбция зависит от химического сродства адсорбируемых ионов к поверхности твердого адсорбента.

На незаряженной твердой поверхности способны адсорбироваться ионы, достраивающие кристаллическую решетку твердого тела:

- 1) входящие в состав твердого тела;
- 2) изоморфные ионам кристаллической решетки твердого тела;
- 3) образующие с ионами, входящими в состав твердого тела, трудно-растворимые соединения.

В результате адсорбции ионов поверхность твердого тела приобретает избыточный положительный (или отрицательный) заряд, вследствие чего на межфазной границе возникает электрический потенциал, называемый *потенциалом поверхности* ϕ_0 . Поэтому адсорбирующиеся на незаряженной поверхности ионы получили название *потенциалопределяющих ионов (ПОИ)*.

Ионы электролита, несущие заряд, противоположный заряду потенциалопределяющих ионов, под действием сил электростатического притяжения притягиваются к заряженной поверхности и образуют слой *противоионов (ПИ)*.

Адсорбция противоионов зависит от величины их заряда и радиуса. Чем больше заряд противоиона, тем он сильнее притягивается заряженной поверхностью твердого тела. Например, в случае отрицательно заряженной поверхности ($\phi_0 < 0$) адсорбционная способность противоионов возрастает в ряду: $K^+ \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Al^{3+}$.

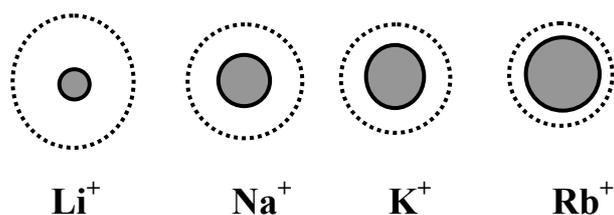
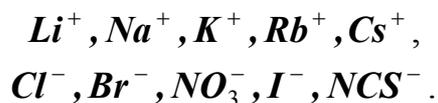


Рис. 2.4. Соотношение между истинными радиусами одновалентных катионов и их радиусами в гидратированном состоянии

Если противоионы имеют одинаковый по величине заряд, то их адсорбционная способность возрастает с уменьшением радиуса гидратированного иона (увеличением радиуса негидратированного иона) (рис. 2.4).

Адсорбционная способность одновалентных катионов и анионов возрастает в рядах:



Соответствующие закономерности наблюдаются и для противоионов, имеющих более высокий заряд.

Потенциалопределяющие ионы и эквивалентное им по заряду количество противоионов образуют двойной электрический слой (ДЭС).

Теории, описывающие строение ДЭС, отличаются между собой, в основном, в подходах к строению слоя противоионов. Наибольшее применение и практическое подтверждение нашла теория строения ДЭС, предложенная в 1924 г. Штерном.

Согласно теории Штерна, структура слоя противоионов определяется влиянием двух факторов, действующих в противоположных направлениях: электростатическим полем твердого адсорбента с потенциалом Φ_0 , стремящимся притянуть противоионы к поверхности; и участием ионов в тепловом движении, что способствует их равномерному распределению (диффузии) по всему объему раствора электролита. В результате действия этих факторов слой противоионов состоит из двух частей. *Адсорбционная часть* слоя противоионов находится вблизи поверхности твердого адсорбента, где преобладают кулоновские силы притяжения. Толщина (δ) этой части слоя противоионов равна диаметру гидратированного противоиона (монослой). Далее располагается *диффузная часть* слоя противоионов, в которой ионы распределяются неравномерно. По мере увеличения расстояния от поверхности твердого адсорбента силы электростатического притяжения ослабевают, в результате чего концентрация противоионов падает, и на некотором удалении от поверхности раздела становится равной концентрации противоионов в глубине жидкой фазы.

2.2. Адгезия, смачивание и растекание

Так же, как и между двумя несмешивающимися жидкостями $\text{Ж}_1\text{-Ж}_2$ (раздел 1.5), между двумя твердыми фазами $\text{T}_1\text{-T}_2$ либо между твердой фазой и жидкостью T-Ж при непосредственном контакте их поверхностей возникают силы межмолекулярного взаимодействия. Происходит прилипание одной конденсированной фазы к другой, т.е., имеет место *адгезия*.

Рассмотрим работу адгезии $A_{адг}$ на границе раздела фаз «Т - Ж». Уравнение Дюпре (раздел 1.5, ф-ла (1.30)) в этом случае имеет вид:

$$A_{адг} = \sigma_{\text{T-Г}} + \sigma_{\text{Ж-Г}} - \sigma_{\text{T-Ж}}, \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}. \quad (2.21)$$

При нанесении капли жидкости на твердую поверхность, в зависимости от природы жидкости, имеет место либо *смачивание* (рис. 2.5а, если $\Theta < 90^\circ$), либо *несмачивание* (рис. 2.5б, если $\Theta > 90^\circ$).

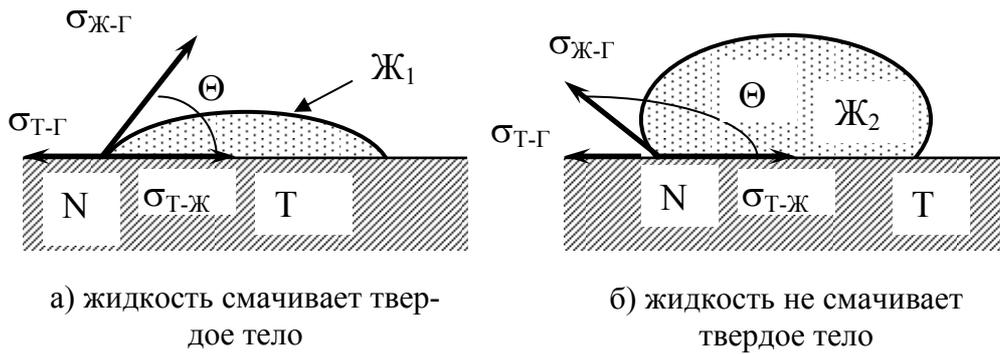


Рис. 2.5

Угол смачивания Θ измеряют между касательной, проведенной к поверхности жидкости в точке соприкосновения трех фаз (т. N), и поверхностью твердого тела в сторону нанесенной жидкости. Если $\Theta \approx 0^\circ$, то происходит полное смачивание жидкостью поверхности твердого тела, называемое *растеканием*.

Получим соотношение между величинами поверхностного натяжения на границах раздела контактирующих фаз и углом смачивания Θ . В точке N действуют три силы - $\sigma_{Т-Г}$, $\sigma_{Т-Ж}$, $\sigma_{Ж-Г}$ (см. определение поверхностного натяжения в разделе 1.1).

$\sigma_{Ж-Г}$ – сила, направленная параллельно поверхности раздела фаз «жидкость - воздух»;

$\sigma_{Т-Ж}$ – сила, направленная параллельно поверхности раздела фаз «жидкость – твердое тело», стремящаяся сократить площадь контакта этих фаз и препятствующая растеканию капли;

$\sigma_{Т-Г}$ – сила, направленная параллельно поверхности раздела «твердое тело - воздух», стремящаяся растянуть каплю по поверхности твердого тела и увеличить площадь контакта «жидкость – твердое тело».

В состоянии равновесия между $\sigma_{Т-Г}$, $\sigma_{Т-Ж}$, $\sigma_{Ж-Г}$ в случае смачивания или несмачивания соблюдаются соотношения (2.22) или (2.23):

$$\sigma_{Т-Г} = \sigma_{Т-Ж} + \sigma_{Ж-Г} \cdot \cos \Theta, \quad (2.22)$$

$$\sigma_{Т-Г} + \sigma_{Ж-Г} \cdot \cos(180 - \Theta) = \sigma_{Т-Ж} \quad (2.23)$$

Из (2.22, 2.23) можно выразить $\cos \Theta$ (2.24):

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{Т-Г} - \sigma_{Т-Ж}}{\sigma_{Ж-Г}}. \quad (2.24)$$

Полученное соотношение (2.24) называется *уравнением Юнга*.

Анализ уравнения Юнга приводит к выводу, что характер смачивания определяется соотношением величин $\sigma_{Т-Г}$ и $\sigma_{Т-Ж}$, а также величиной $\sigma_{Ж-Г}$, а именно:

- 1) если $\sigma_{Т-Г} > \sigma_{Т-Ж}$, то $\cos \Theta > 0$ и $\Theta < 90^\circ$. Жидкость смачивает поверхность твердого тела;
- 2) если $\sigma_{Т-Г} < \sigma_{Т-Ж}$, то $\cos \Theta < 0$ и $\Theta > 90^\circ$. Жидкость не смачивает поверхность твердого тела;
- 3) чем меньше величина $\sigma_{Ж-Г}$, тем больше величина $\cos \Theta$ и тем лучше жидкость смачивает поверхность твердого тела.

Для вычисления $A_{адз}$ уравнение Дюпре в виде (2.21) не используют, поскольку экспериментальное определение величин $\sigma_{Т-Г}$ и $\sigma_{Т-Ж}$ затруднено. Поэтому уравнение (2.21) преобразуют, используя формулу Юнга (2.24). Для этого запишем (2.21) в виде:

$$A_{адз} = (\sigma_{Т-Г} - \sigma_{Т-Ж}) + \sigma_{Ж-Г} \quad (2.25)$$

и подставим в него выражение $(\sigma_{Т-Г} - \sigma_{Т-Ж})$ из (2.24):

$$A_{адз} = \sigma_{Ж-Г} \cdot (1 + \cos \Theta) \quad (2.26)$$

Уравнение (2.26) называют *уравнением Дюпре-Юнга*. Из этого уравнения следует, что, чем меньше угол смачивания Θ , тем больше работа адгезии одной и той же жидкости по отношению к различным твердым поверхностям. Например, краевой угол смачивания водой поверхности фторопласта равен 108° , $\sigma_{H_2O} = 72.0 \cdot 10^{-3}$ Дж·м⁻² при 298 К. Из уравнения (2.26) получим работу адгезии, равную $50.3 \cdot 10^{-3}$ Дж·м⁻² ($\cos \Theta = -0.31$). Угол смачивания водой поверхности кварца составляет 0° . Работа адгезии равна $144 \cdot 10^{-3}$ Дж·м⁻² ($\cos \Theta = 1$).

Уравнение Дюпре-Юнга можно преобразовать, используя выражение для работы когезии (см. раздел 1.5):

$$A_{коз} = 2 \cdot \sigma_{Ж-Г} \quad (2.27)$$

После преобразования уравнение Дюпре-Юнга примет вид:

$$A_{адз} = \frac{A_{коз}}{2} \cdot (1 + \cos \Theta) \quad (2.28)$$

Если $\Theta = 0^\circ$, то $A_{\text{адг}} = A_{\text{ког}}$. Следовательно, при полном смачивании работа адгезии равна работе когезии.

2.3. Капиллярные явления

Капиллярные явления – это поверхностные явления, происходящие на границе раздела трех фаз: твердой, жидкой и газообразной. Они наблюдаются в узких сосудах (капиллярах, капиллярно-пористых телах), содержащих жидкость, у которых расстояние между стенками очень мало.

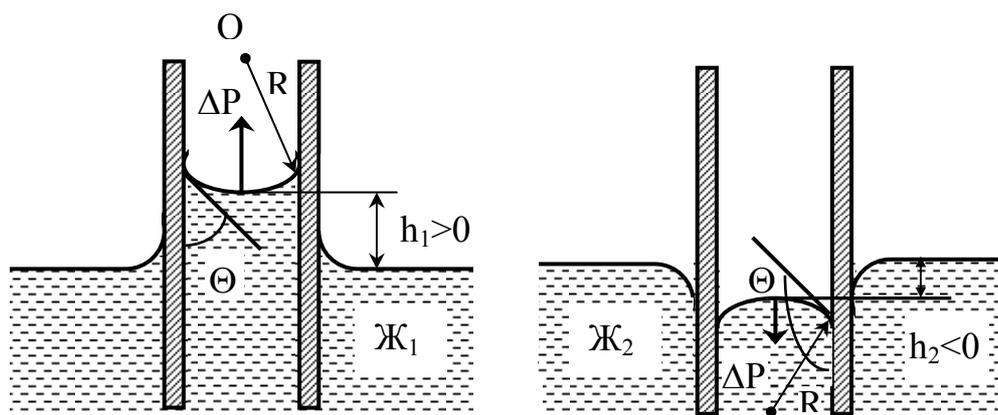


Рис. 2.6

Поведение жидкости в капилляре зависит от природы жидкости и материала капилляра, т.е., от величины угла смачивания. Согласно уравнению Юнга, величина угла смачивания определяется соотношением величин $\sigma_{\text{Т-Г}}$ и $\sigma_{\text{Т-Ж}}$. Если $\sigma_{\text{Т-Г}} > \sigma_{\text{Т-Ж}}$, то $\Theta < 90^\circ$, жидкость (Ж_1) смачивает стенки капилляра. Образуется вогнутая поверхность (поверхность с отрицательной кривизной). Жидкость в капилляре поднимается на высоту h_1 (рис. 2.6). Если $\sigma_{\text{Т-Г}} < \sigma_{\text{Т-Ж}}$, то $\Theta > 90^\circ$, жидкость (Ж_2) не смачивает стенки капилляра. Образуется выпуклая поверхность (поверхность с положительной кривизной). Жидкость в капилляре опускается на высоту h_2 (рис. 2.6).

Искривление поверхности жидкости в капилляре вызывает изменение сил межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое и, как следствие, изменение величины равнодействующей молекулярных сил. При этом происходит изменение внутреннего давления

жидкости на величину ΔP , называемую *капиллярным давлением* и определяемую по *уравнению Лапласа*:

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \sigma_{ж-г}}{R}, \quad (2.29)$$

где R – радиус кривизны сферической поверхности жидкости.

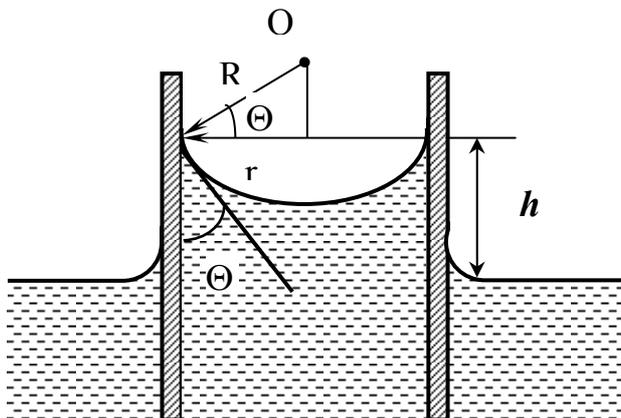


Рис. 2.7

Если жидкость смачивает стенки капилляра, то ее внутреннее давление под вогнутой поверхностью уменьшается на величину ΔP по сравнению с давлением под плоской поверхностью. Если жидкость не смачивает стенки капилляра, то ее внутреннее давление

увеличивается на величину ΔP . Поэтому ΔP всегда направлено к центру кривизны жидкости.

Получим формулу, которая устанавливает взаимосвязь между высотой поднятия жидкости в капилляре h , поверхностным натяжением жидкости $\sigma_{ж-г}$, углом смачивания Θ и радиусом капилляра r . Для этого представим мениск жидкости в капилляре в увеличенном виде в случае смачивания (рис. 2.7).

Под действием возникшего капиллярного давления жидкость в капилляре будет подниматься до тех пор, пока капиллярное давление не станет равным гидростатическому давлению столба жидкости высотой h :

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \sigma_{ж-г}}{R} = \rho \cdot g \cdot h, \quad (2.30)$$

где ρ – плотность жидкости, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$;

g – ускорение свободного падения, $g = 9.81 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$;

R – радиус кривизны поверхности жидкости в капилляре, м.

Так как экспериментально измерить R достаточно трудно, выразим его через угол смачивания Θ и радиус капилляра r . Из рис. 2.7

видно, что $R = r / \cos \Theta$. Тогда высоту поднятия жидкости в капилляре можно рассчитать по уравнению Жюрена:

$$h = \frac{2 \cdot \sigma_{ж-г} \cdot \cos \Theta}{r \cdot \rho \cdot g} \quad (2.31)$$

При отсутствии смачивания ($\Theta > 90^\circ$, $\cos \Theta < 0$) уровень жидкости в капилляре опускается на величину h_2 . При полном смачивании $\Theta = 0^\circ$, $\cos \Theta = 1$, в этом случае радиус кривизны равен радиусу капилляра.

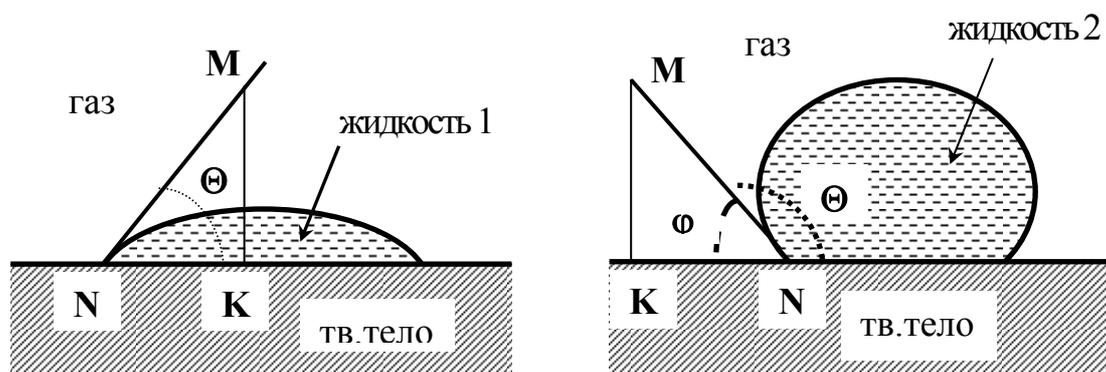
Чем меньше радиус капилляра, тем больше высота поднятия жидкости в нем. Например, в стеклянных капиллярах с $r = 1$ мм вода поднимается на высоты $h = 1.5$ см, если $r = 1$ мкм, то $h = 15$ м, если $r = 1$ нм, то $h = 15$ км.

Капиллярным поднятием жидкостей объясняется ряд известных явлений и процессов: пропитка бумаги, тканей; поступление воды и питательных веществ вверх по стеблям растений и стволам деревьев и т.д.

2.4. Методы определения угла смачивания

Определение угла смачивания по методу «капли»

На поверхность пластины (металл, органическое стекло, резина и др.), помещенной перед объективом диапроектора, осторожно наносят каплю жидкости. Изображение капли проецируются на экран (рис. 2.8).



а) жидкость 1 смачивает твердое тело

б) жидкость 2 не смачивает твердое тело

Рис. 2.8

К контуру капли жидкости в точке **N**, лежащей на линии смачивания и являющейся точкой соприкосновения трех фаз, проводят касательную **NM**. Из треугольника **NMK** определяют $\cos\Theta$ и, соответственно, угол смачивания Θ : $\cos\Theta = NK/MN$ (рис. 2.8а), $\cos\Theta = -\cos\varphi$, $\cos\varphi = KN/NM$ (рис. 2.8б).

Определение угла смачивания по методу «пузырька»

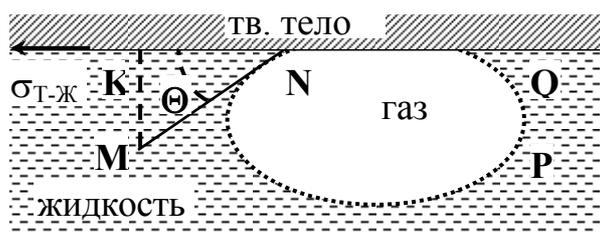


Рис. 2.9. Жидкость смачивает твердую поверхность

На поверхность жидкости помещают пластинку из твердого материала, под которую вводят пузырек воздуха. Пузырек с помощью диапроектора проецируется на экран.

К контуру пузырька **NPQ** в точке **N**, лежащей на линии смачивания, проводят касательную **NM** (рис. 2.9). Из треугольника **KNM** определяют $\cos\Theta = KN/NM$ и, соответственно, угол смачивания Θ .

2.5. Экспериментальная часть

2.5.1. Лабораторная работа № 4. Определение удельной поверхности твердого адсорбента

Оборудование, приборы, реактивы: фотоэлектроколориметр, водные растворы красителей (фуксин: $C_0 = 11,8 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹; конго красный: $C_0 = 14,1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹; кристаллический фиолетовый: $C_0 = 5,6 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹), 4 стеклянных колбы, 4 пластиковые баночки с крышками, встряхиватель; навески адсорбентов (активированный уголь, фильтровальная бумага).

1. Согласно варианту (см. табл. 2.1) приготовить в пластиковых баночках 4 раствора красителя с концентрациями C_1 , C_2 , C_3 и C_4 объемом по **20 мл**.

Задания по вариантам

№№ рас- твора	Концентрацииготавливаемых растворов, $C \cdot 10^5$, моль·л ⁻¹					
	Фуксин		Конго красный		Крист.фиолет ОВЫЙ	
	$\lambda = 490$ нм		$\lambda = 540$ нм		$\lambda = 590$ нм	
	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4	Вариант 5	Вариант 6
1	5,90	5,31	7,05	5,64	2,80	2,24
2	4,43	3,54	5,29	4,23	2,10	1,68
3	2,95	2,36	3,52	2,82	1,40	1,12
4	1,18	1,77	1,76	1,41	0,70	0,56
№№ задач (раздел 1.3 [7])						
	3	4	5	6	7	8

2. В каждую баночку поместить по навеске адсорбента одинаковой массы и закрыть баночку крышкой. Поставить баночки на **20 мин** на встряхиватель.

3. В стеклянных колбах приготовить четыре аналогичных раствора соответствующего красителя (см. п.1) и на ФЭКе определить оптическую плотность этих растворов D_1 , D_2 , D_3 и D_4 . При измерениях оптической плотности использовать кюветы толщиной **0,5 см** (раствор сравнения - вода) и светофильтр в зависимости от природы красителя (см. табл. 2.1).

4. Построить графическую зависимость $D = f(C)$, которая должна иметь вид, представленный на рис. 2.3.

5. После окончания встряхивания измерить оптическую плотность каждого из растворов в пластиковых баночках: $D_{1,равн}$, $D_{2,равн}$, $D_{3,равн}$ и $D_{4,равн}$ (Считать, что за время встряхивания на границе раздела фаз «адсорбент - раствор» установилось адсорбционное равновесие).

6. Используя построенную в п. 4 зависимость $D = f(C)$, по полученным значениям $D_{1,равн}$, $D_{2,равн}$, $D_{3,равн}$ и $D_{4,равн}$ определить равновесные концентрации красителя в каждом растворе: $C_{1,равн}$, $C_{2,равн}$, $C_{3,равн}$ и $C_{4,равн}$.

7. Используя формулу (2.17), рассчитать величину адсорбции красителя в каждом опыте: a_1 , a_2 , a_3 , a_4 .

8. По полученным данным рассчитать значения $1/a_i$ и $1/C_{i,равн}$ и построить изотерму адсорбции Лэнгмюра в координатах $1/a = f(1/C)$.

9. Из построенного графика определить константы уравнения Лэнгмюра K и a_{∞} (см. уравнение (1.24) и рис. 1.11).

10. По формуле (2.13) рассчитать $S_{уд}$, используя приведенные в табл. 2.2 величины площади, занимаемой молекулой красителя на поверхности адсорбента S_0 .

Таблица 2.2.

Краситель	$S_0 \cdot 10^{20}, \text{ м}^2 \cdot \text{молек}^{-1}$
Фуксин	200
Конго красный	210
Кристаллический фиолетовый	180

Для защиты лабораторной работы № 4 необходимо знать: методическую часть (раздел 2.1.2), экспериментальную часть (раздел 2.5.1) и теоретическую часть (разделы 1.4.2, 2.1), а также решить задачи согласно варианту (см. табл. 2.1).

2.5.2. Лабораторная работа № 5. Определение угла смачивания. Расчет работы адгезии

Оборудование, приборы, реактивы: диапроектор, кювета ($l = 0,5 \text{ см}$), шприц, стеклянный капилляр, исследуемые жидкости (№№ 1-6), пластины из различных твердых материалов (№№ 1-7).

Часть 1. Определение угла смачивания Θ стеклянной пластинки исследуемой жидкостью методом «пузырька», расчет поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$.

1. Заполнить кювету исследуемой жидкостью (№ жидкости соответствует № варианта), установить кювету на подставку между экраном и диапроектором.
2. Включить диапроектор; перемещая кювету с подставкой, добиться четкого изображения на экране.
3. Прикрепить на экране лист миллиметровой бумаги (**20x15 см**).
4. Дозаполнить кювету жидкостью до самого верха, аккуратно положить сверху стеклянную пластинку (при этом вся поверхность

пластинки должна быть смоченной жидкостью – пузырьки воздуха должны отсутствовать).

5. С помощью шприца ввести под поверхность стеклянной пластинки $\approx 0,2-0,25 \text{ см}^3$ воздуха в виде одного пузырька.

6. Остро отточенным карандашом обрисовать контур пузырька и поверхности пластинки на листе миллиметровой бумаги.

7. Выключить диапроектор.

8. Рассчитать косинус угла смачивания ($\cos\Theta$) и угол смачивания Θ (см. рис. 2.9).

9. С помощью шприца очистить капилляр от следов жидкости, опустить капилляр вертикально в кювету до соприкосновения с жидкостью (не глубже 1 мм) и через 1 мин измерить высоту h , на которую поднялась жидкость в капилляре.

10. Выразив из формулы Жюрена (2.31) поверхностное натяжение исследуемой жидкости на границе с воздухом ($\sigma_{ж-г}$), с использованием полученных данных рассчитать его величину:

$$\sigma_{ж-г} = \frac{h \cdot r \cdot \rho \cdot g}{2 \cdot \cos \Theta} \quad (2.32)$$

$$[\sigma] = \frac{\text{м} \cdot \text{м} \cdot \text{кг} \cdot \text{м}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}^2} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}, \quad (1 \text{ Дж} = \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{с}^2})$$

Принять, что $\rho = 1,0 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, $g = 9,8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$, значение r указано на капилляре.

Часть 2. Определение угла смачивания пластин из различных твердых материалов исследуемой жидкостью, расчет работы адгезии $A_{ад}$.

1. Согласно варианту получить три пластины (см. табл. 2.3).

Таблица 2.3.

Задания по вариантам

№ варианта	1	2	3	4	5	6
№№ пластин	1,3,6	2,4,5	2,6,7	1,4,7	3,5,7	1,5,6
№№ задач (раздел 1.5 [7])	5	6	7	8	9	12

2. Поместить одну из пластин перед объективом диапроектора. С помощью шприца осторожно нанести каплю исследуемой жидкости (объемом $\approx 0,2 \text{ см}^3$) на поверхность пластины у самого ее края, обращенного в сторону объектива.

3. Включить диапроектор, добиться четкого изображения капли на экране.

4. Прикрепить на экране лист миллиметровой бумаги (20x15 см).

5. Остро отточенным карандашом обвести контур капли на листе миллиметровой бумаги.

6. Выключить диапроектор.

8. Рассчитать косинус угла смачивания $\cos\Theta$ и угол смачивания Θ (см. рис. 2.8).

9. Провести аналогичные опыты с другими пластинами.

10. Используя уравнение Дюпре-Юнга (2.26), рассчитать работу адгезии жидкости ($A_{адз}$) для каждой из пластин. При вычислениях использовать полученную экспериментально величину $\sigma_{ж-г}$ (Часть 1).

11. Сделать вывод о том, какая из пластин (поверхностей) является наиболее лиофильной, а какая – наименее лиофильной по отношению к исследуемой жидкости.

Для защиты лабораторной работы № 5 необходимо знать: методическую часть (раздел 2.4), экспериментальную часть (раздел 2.5) и теоретическую часть (разделы 2.2, 2.3), а также решить задачи согласно варианту (см. табл. 2.3).

3. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Дисперсные системы (ДС) – это гетерогенные системы, состоящие, как минимум, из двух фаз. Одна из них является сплошной и называется дисперсионной средой (ДСр). Другая фаза раздроблена и распределена в первой, ее называют дисперсной фазой (ДФ).

Степень раздробленности ДФ характеризуется размером частиц или *дисперсностью* (величина, обратная размеру частиц). Чем меньше размер частиц, тем выше дисперсность.

По характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды дисперсные системы делятся на два класса – *лиофильные* системы и *лиофобные* системы. Лиофильные дисперсные системы характеризуются интенсивным взаимодействием частиц дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды, поэтому они образуются самопроизвольно. Лиофобные дисперсные системы характеризуются слабым взаимодействием между частицами дисперсной фазы и молекулами дисперсионной среды, поэтому они не могут образоваться самопроизвольно.

С другой стороны, по интенсивности взаимодействия частиц дисперсной фазы между собой дисперсные системы делятся на *свободнодисперсные* системы и *связнодисперсные* системы. В свободнодисперсных системах частицы ДФ не взаимодействуют друг с другом и могут свободно перемещаться по всему объему дисперсионной среды в результате теплового движения или под действием силы тяжести. В связнодисперсных системах частицы дисперсной фазы взаимодействуют между собой с образованием пространственных структур (сетки, каркасы), обладающих определенной прочностью.

3.1. Методы получения лиофобных дисперсных систем

Существует два основных способа получения дисперсных систем: *диспергирование* и *конденсация*.

3.1.1. Диспергационные методы

Диспергирование – это дробление или измельчение вещества (с целью увеличения степени его дисперсности). Диспергирование может происходить под действием механического, ультразвукового или

электрического воздействия. В зависимости от агрегатного состояния диспергируемой фазы процесс диспергирования может называться:

- истирание или измельчение, если диспергируется твердая фаза;
- распыление, если диспергируется жидкость;
- барботаж, если диспергируется газовая фаза.

При получении лиофобных дисперсных систем диспергирование связано с большими затратами энергии извне. Эта энергия расходуется на преодоление межмолекулярных сил сцепления внутри одной фазы (*силы когезии*), которые имеют химическую природу.

В результате совершения работы диспергирования возникает новая поверхность, обладающая огромной площадью ($S_{уд}$ увеличивается в 10^2 - 10^3 и более раз). Система приобретает большой запас избыточной поверхностной энергии (см. раздел 1.1), т.е., становится термодинамически неустойчивой. С целью уменьшения G^S частицы дисперсной фазы стремятся к укрупнению (слипанию), и для предотвращения последнего в систему уже на стадии диспергирования вводят стабилизаторы.

Для того, чтобы облегчить процесс измельчения (истирания) твердого тела, используют *понижители твердости (прочности)*. Это растворы электролитов или **ПАВ**, молекулы или ионы которых адсорбируются в местах дефектов (трещинах, порах) и создают *расклинивающее давление*, в результате чего понижается прочность твердых частиц. *Эффект адсорбционного понижения прочности твердых тел называется эффектом Ребиндера.*

Отметим, что понижители твердости (прочности) также стабилизируют образующиеся *дисперсные фазы* и предотвращают их налипание на поверхность мелющих устройств.

Однако методом диспергирования очень сложно получить *высокосдисперсные системы*. Это объясняется тем, что с уменьшением размеров частиц их прочность приближается к прочности идеального твердого тела и работа диспергирования (затраты энергии) резко возрастает.

Диспергирование широко применяется при измельчении руд, производстве цемента, минеральных солей и удобрений, при сжигании жидкого топлива, производстве продуктов питания (мука, сахар и т.п.) и др.

3.1.2. Конденсационные методы

Метод конденсации основан на образовании частиц новой фазы в гомогенной среде (истинный раствор) в результате ассоциации мо-

лекул, атомов или ионов в условиях пересыщения. Создание таких условий (пересыщенный раствор) необходимо, чтобы образующиеся твердые или жидкие частицы не растворялись (испарялись, сублимировались). При пересыщении химический потенциал вещества в твердой (жидкой) фазе будет меньше, чем в растворе.

Если образование частиц новой фазы происходит на поверхности зародышей, образующихся самопроизвольно, то конденсация называется *гомогенной*; если на уже имеющихся поверхностях раздела фаз (стенках, частицах посторонних веществ), то конденсация называется *гетерогенной*.

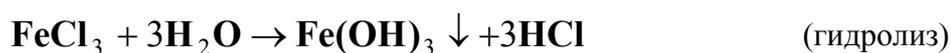
Факторы, которые приводят к пересыщенному (метастабильному) состоянию, можно разделить на *физические* и *химические*.

В процессах *физической конденсации* пересыщение создается изменением температуры, давления, концентрации.

Примеры: конденсация паров с образованием облаков, тумана, аэрозолей металлов и их оксидов (в дымах металлургических печей) и т.п.

К физической конденсации относится также *метод замены растворителя*. В этом методе истинный раствор какого-либо вещества приливают в жидкость, в которой данное вещество практически нерастворимо. Замена растворителя приводит к образованию пересыщенного раствора, в результате чего происходит агрегация (ассоциация) молекул с образованием частиц новой фазы. Так, например, получают золи серы, вливая спиртовые растворы серы в воду.

В случае химической конденсации новая фаза также возникает в пересыщенном растворе, но последний образуется в результате протекания химической реакции (гидролиза, обмена, окисления-восстановления). Например:



Как видно, в результате реакции должны образовываться нерастворимые соединения (или газы).

В любом конденсационном методе процесс образования новой фазы состоит из двух *последовательных* стадий: *образования* центров конденсации (зародышей) и *роста* этих центров. Установлено, что

для получения высокодисперсных систем (*золей*, размер частиц дисперсной фазы которых составляет 10^{-7} - 10^{-9} м) необходимо, чтобы скорость образования зародышей ($v_{обр}$) намного превышала скорость их роста ($v_{рост}$):

$$v_{обр} \gg v_{рост} \cdot \quad (3.1)$$

В случае химической конденсации это условие выполняется при сливании очень разбавленных растворов или при добавлении (по каплям) высококонцентрированного раствора к очень разбавленному. В последнем случае высокая концентрация первого раствора обеспечивает высокую скорость образования большого количества центров конденсации, а маленькая концентрация второго – ограничивает, вследствие замедленной диффузии, скорость их роста.

3.1.3. Получение гидрозоля методом химической конденсации. Строение частицы дисперсной фазы гидрозоля, стабилизированного электролитом

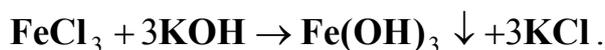
Дисперсные системы с размерами частиц дисперсной фазы от 10^{-7} до 10^{-9} м называются *золями*, или высокодисперсными системами. В зависимости от природы дисперсионной среды это могут быть гидрозоли (вода), органозоли (органические жидкости), аэрозоли (газ) и т.д.

Лиофобные гидрозоли – это дисперсные системы, образование которых сопровождается затратами энергии ($\Delta G > 0$). Устойчивость гидрозолей достигается образованием на поверхности частиц дисперсной фазы защитных слоев (оболочек), состоящих из ионов электролитов, молекул ПАВ или ВМС. Все перечисленные классы веществ могут быть использованы в качестве стабилизаторов гидрозолей.

Для получения гидрозоля, обладающего достаточной устойчивостью, необходимо:

- создание условий, при которых скорость образования центров конденсации будет намного превышать скорость их роста (3.1); в результате этого образующиеся частицы будут иметь высокую степень дисперсности;
- наличие в системе стабилизатора, роль которого в химической реакции может выполнять одно из исходных веществ, взятое в избытке.

Рассмотрим получение гидрозоля в результате протекания реакции ионного обмена. Например:



Если при сливании растворов электролитов исходные компоненты взяты в стехиометрическом соотношении, то образующиеся частицы новой фазы будут выпадать в осадок. Если же один из электролитов присутствует в избытке, он будет выполнять роль стабилизатора, и происходит образование гидрозоля гидроксида железа. В результате адсорбции (концентрирования) ионов электролита-стабилизатора на поверхности частиц дисперсной фазы образуется двойной электрический слой (ДЭС), строение которого определяется природой самих частиц и присутствующих в растворе ионов.

Существуют общие закономерности процесса образования ДЭС, которые позволяют представить строение образующейся частицы дисперсной фазы гидрозоля. Рассмотрим их на примере стабилизации гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ раствором KOH . Отметим, что адсорбироваться на поверхности частиц дисперсной фазы из раствора будут только те ионы, которые способны достраивать ее кристаллическую решетку, а именно:

- 1) ионы, которые входят в ее состав;
- 2) ионы, изоморфные ионам кристаллической решетки (способные заменить их);
- 3) ионы, образующие с ее ионами труднорастворимое соединение.

В нашем случае из присутствующих в растворе ионов (K^+ , OH^- , Cl^-) на поверхности частиц дисперсной фазы ($[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$) или на *компактном агрегате* будут адсорбироваться ионы OH^- (см. пункт 1)). Эти ионы называются *потенциалопределяющими (ПОИ)*, так как они определяют заряд поверхности компактного агрегата, т.е., приводят к возникновению межфазного потенциала φ_0 (в нашем случае $\varphi_0 < 0$). Адсорбция потенциалопределяющих ионов является химической. Потенциалопределяющие ионы образуют как бы внутреннюю обкладку ДЭС. Они в результате электростатического взаимодействия притягивают из раствора ионы противоположного знака – *противоионы (ПИ)*, которые образуют внешнюю обкладку ДЭС (в нашем случае – ионы K^+). Противоионы всегда находятся в дисперсионной среде и полностью компенсируют заряд поверхности. Согласно современной теории строения ДЭС (*теория Штерна*), слой проти-

воионов состоит из двух частей: одна часть находится в непосредственной близости к межфазной поверхности и образует *адсорбционный слой противоионов*, а другая – *диффузный слой противоионов*. Толщина адсорбционного слоя (δ) равна диаметру гидратированного проти-

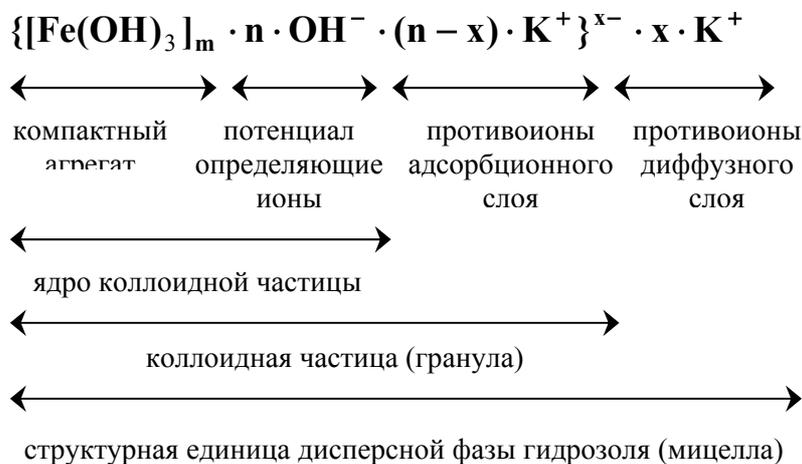


Рис. 3.1

воиона, а толщина диффузного слоя (λ) значительно больше и может в сотни и тысячи раз превышать δ . Такая структура слоя противоионов определяется действием двух факторов: электростатическим по-

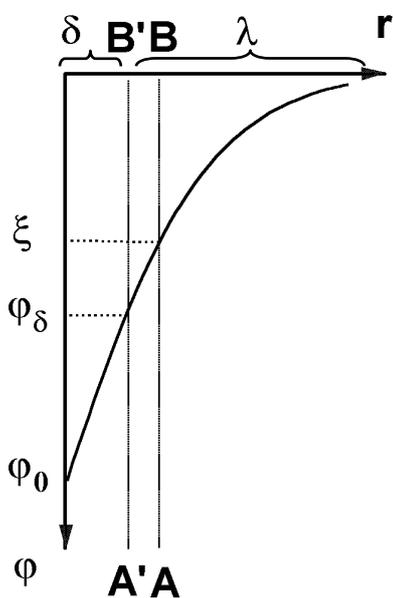


Рис. 3.2. Падение потенциала в ДЭС

лем с потенциалом φ_0 , стремящимся притянуть противоионы к поверхности частиц дисперсной фазы, и тепловым движением частиц, способствующим равномерному рассеянию (диффузии) ионов по всему объему дисперсионной среды. Строение структурной единицы дисперсной фазы гидрозоля или мицеллы приведено на рис. 3.1.

Как видно из рис. 3.1-3.2, знак заряда коллоидной частицы (гранулы) совпадает со знаком заряда потенциалопределяющих ионов и определяется как алгебраическая сумма зарядов потенциалопределяющих ионов и противоионов адсорбционного слоя. Структурная единица дисперсной фазы гид-

розоля (мицелла [3]) в целом электронейтральна: противоионы диффузного слоя компенсируют заряд коллоидной частицы.

Поскольку противоионы в ДЭС располагаются неравномерно и по мере удаления от поверхности компактного агрегата их концентрация уменьшается, мы наблюдаем падения потенциала: от своего максимального значения на поверхности ядра коллоидной частицы φ_0 некоторого значения, близкого к нулю.

Представленная на рис. 3.2 зависимость величины потенциала в ДЭС (в нашем примере $\varphi_0 < 0$) от расстояния до поверхности показывает, что в адсорбционном слое противоионов уменьшение потенциала происходит прямолинейно, а в диффузном слое противоионов – экспоненциально (что объясняется характером распределения противоионов).

Потенциал на границе адсорбционного и диффузного слоев противоионов обозначается φ_δ . Очевидно, что величина φ_δ определяется зарядом коллоидной частицы и всегда меньше величины заряда поверхности: $|\varphi_\delta| < |\varphi_0|$.

При действии внешнего электрического поля (или под действием других факторов) на гидрозоль может происходить разрыв ДЭС по плоскости, которую называют *плоскостью скольжения* (линия АВ, рис.3.2). Потенциал на ее границе называют *электрокинетическим* или ξ -потенциалом. Положение плоскости скольжения зависит от многих факторов и лежит за пределами адсорбционного слоя. Если плоскость скольжения совпадает с границей адсорбционного и диффузного слоев противоионов (линия А'В', рис.3.2.), то в этом случае величина ξ -потенциала равна φ_δ . $|\xi| = |\varphi_\delta|$.

3.1.4. Получение гидрозоля методом физической конденсации

Рассмотрим один из вариантов физической конденсации – *метод замены растворителя*. Этим методом получают, например, золи скипидара или канифоли.

Скипидар представляет собой смесь бициклических терпеновых углеводородов $(C_{10}H_{16})_n$. Это – жидкость, нерастворимая в воде, но хорошо растворимая в этиловом спирте. В спиртовом растворе скипидар не диссоциирует на ионы и находится в молекулярном виде.

Если к небольшому количеству спиртового («хороший растворитель») раствора скипидара добавить большое количество воды («пло-

хой растворитель»)), то, в процессе замены растворителя, молекулы скипидара объединяются в агрегаты, т.е., в системе появляются частички (капельки) новой фазы. Чтобы остановить рост капель на определенной стадии (степени дисперсности), в систему необходимо ввести стабилизатор. Поэтому к спиртовому раствору скипидара следует добавлять не воду, а водный раствор стабилизатора (ПАВ).

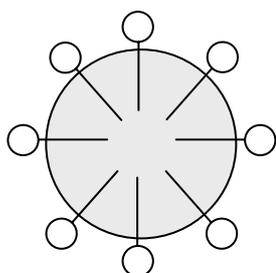


Рис. 3.3. Капля скипидара, стабилизированная молекулами ПАВ

Молекулы стабилизатора концентрируются (адсорбируются) на поверхности капель скипидара, образуя адсорбционно-сольватный слой, и препятствуя их слипанию. При этом молекулы стабилизатора ориентируются на поверхности частиц так, что полярная часть молекулы остается в полярной водной фазе, а неполярная часть – внутри капли (скипидар – неполярное соединение) (рис. 3.3). Размер капель (частиц дисперсной фазы) гидрозоля зависит от многих факторов: природы и количества вещества дисперсной фазы, соотношения между количеством растворителя и стабилизатора в системе и др.

«Белый золь» канифоли также получают методом замены растворителя. Канифоль представляет собой смесь смоляных кислот с общей формулой RCOOH . Она хорошо растворима в этиловом спирте и проявляет в нем свойства сильного электролита, легко диссоциируя на ионы RCOO^- и H^+ .

Если к истинному спиртовому раствору канифоли добавить воду («плохой растворитель»), то происходит конденсация: образуются частички из молекул канифоли, т.е., образуется дисперсная система. В данном случае нет необходимости в добавлении стабилизатора, так как эту функцию выполняют ионы RCOO^- и H^+ , присутствующие в растворе. В результате адсорбции этих ионов на поверхности частиц канифоли образуется ДЭС.

Структурную единицу дисперсной фазы гидрозоля (СЕГ) полученной дисперсной системы можно представить в виде:



где $[\text{RCOOH}]_m$ – компактный агрегат, состоящий из m молекул канифоли;

$n \cdot \text{RCOO}^-$ - потенциалопределяющие ионы в количестве n ;

$[\text{RCOON}]_m \cdot n \cdot \text{RCOO}^-$ - ядро коллоидной частицы;
 $(n-x) \cdot \text{H}^+$ - противоионы адсорбционного слоя в количестве $(n-x)$,
 которые прочно удерживаются заряженной поверхностью агрегата;
 $x \cdot \text{H}^+$ - противоионы диффузного слоя в количестве x , они не за-
 креплены прочно, движутся самостоятельно и могут обмениваться на
 другие противоионы, находящиеся в дисперсионной среде;
 $\{[\text{RCOON}]_m \cdot n \cdot \text{RCOO}^- \cdot (n-x) \cdot \text{H}^+\}^{x-}$ - коллоидная частица (грану-
 ла), имеющая заряд $(x-)$.

3.2. Устойчивость и разрушение лиофобных дисперсных систем

3.2.1. Виды устойчивости

Проблема устойчивости дисперсных систем является одной из важнейших в коллоидной химии.

Н.П.Песков (1920 г.) предложил различать два вида устойчивости: агрегативную и седиментационную. *Агрегативная устойчивость* - способность системы сохранять постоянную во времени дисперсность и индивидуальность частиц дисперсной фазы. *Седиментационная устойчивость* - способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по всему объему дисперсионной среды.

Потеря агрегативной устойчивости может привести к процессам *коагуляции* (слипание твердых частиц ДФ с образованием агрегатов), *коалесценции* (слияние капель жидкости в каплю больших размеров), *структурообразованию* (образование каркасов из твердых частиц ДФ по всему объему дисперсной системы).

Потеря седиментационной устойчивости приводит либо к оседанию частиц ДФ (прямая седиментация), либо к их всплыванию (обратная седиментация).

Коагуляция и коалесценция в агрегативно неустойчивых системах, как правило, приводит к седиментации. С другой стороны, в седиментационно неустойчивых системах оседание (всплывание) частиц может приводить к их слипанию (коагуляции).

Возможные схемы разрушения седиментационно неустойчивой дисперсной системы приведены на рис. 3.4.

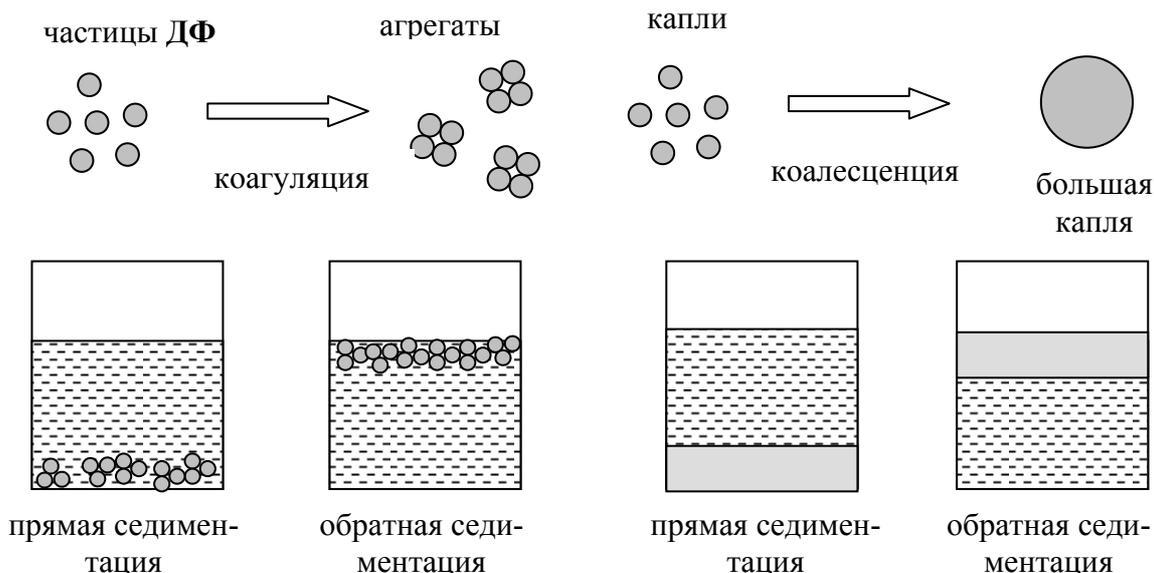


Рис. 3.4. Возможные схемы разрушения агрегативно и седиментационно неустойчивых дисперсных систем

3.2.2. Теория ДЛФО – теория устойчивости дисперсных систем

В основе любой теории устойчивости ДС лежит соотношение между силами притяжения и отталкивания частиц ДФ. Состояние дисперсной системы определяется балансом этих сил.

Существует единое мнение в отношении природы сил притяжения – они обусловлены межмолекулярными силами Ван-дер-Ваальса. Силы же отталкивания между частицами могут иметь разную природу. Если частицы ДФ заряжены, то между ними действуют электростатические силы отталкивания. Теория устойчивости и коагуляции дисперсных систем, на поверхности частиц которых имеется ДЭС, разработана Дерягиным, Ландау, Фервеем и Овербеком (теория ДЛФО).

Энергия притяжения двух сферических частиц зависит от расстояния h между ними и может быть рассчитана по формуле (3.2):

$$U_{np} = -\frac{A^* \cdot r}{12 \cdot h^2}, \quad (3.2)$$

где A^* – константа молекулярных сил Гамакера, которая зависит от природы веществ, составляющих дисперсную систему;

r – радиус частиц дисперсной фазы;

h – расстояние между частицами.

Отрицательная энергия притяжения численно уменьшается с увеличением расстояния h между частицами по степенному закону, оставаясь отрицательной. При сближении частиц ($h \rightarrow 0$) величина $U_{np} \rightarrow -\infty$ (рис. 3.5, кривая 1).

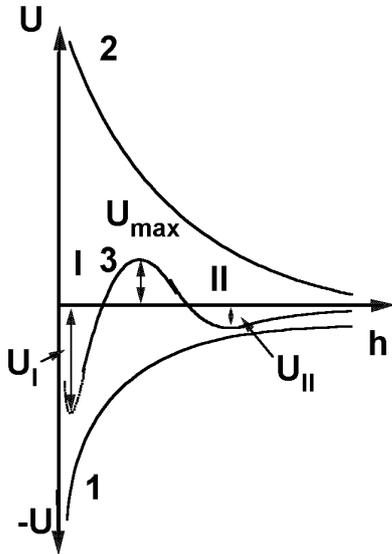


Рис. 3.5. Зависимость $U_{прит}$ (1), $U_{отт}$ (2) и U (3) от расстояния между частицами

Для сферических частиц дисперсной фазы энергия отталкивания рассчитывается по уравнению (3.3):

$$U_{отт} = const \cdot \varphi_{\delta}^2 \cdot \exp\left(-\frac{h}{\lambda}\right), \quad (3.3)$$

где φ_{δ} - потенциал на границе адсорбционного и диффузного слоев противоположно-

нов;
 λ - толщина диффузного слоя противоположно-

нов.
 Положительная энергия отталкивания с увеличением расстояния h уменьшается по экспоненциальному закону, оставаясь положительной. При сближении частиц ($h \rightarrow 0$) $U_{отт} \rightarrow const'$ (рис. 3.5, кривая 2).

Суммарная потенциальная энергия U взаимодействия двух частиц дисперсной фазы получается графическим сложением кривых 1 и 2 (рис. 3.5, кривая 3):

$$U = U_{прит} + U_{отт} = -\frac{A^* \cdot r}{12 \cdot h^2} + const \cdot \varphi_{\delta}^2 \cdot \exp\left(-\frac{h}{\lambda}\right), \quad (3.4)$$

Как следует из рис. 3.5 (кривая 3) на больших и малых расстояниях между частицами преобладает энергия притяжения (*потенциальные ямы I и II*). На средних расстояниях преобладает энергия отталкивания. Максимум потенциальной кривой U_{max} называется *потенциальным барьером*.

Наиболее характерные виды потенциальных кривых для дисперсных систем с различной агрегативной устойчивостью приведены на рис. 3.6.

Устойчивость дисперсной системы определяется соотношением величин U_{max} , U_I , U_{II} (видом потенциальной кривой) и величиной кинетической энергии частиц $E \approx k \cdot T$ (где k – константа Больцмана).

Кривая 1 соответствует устойчивому состоянию дисперсной системы. Частицы дисперсной фазы не могут преодолеть потенциальный барьер U_{max} , так как $U_{max} \gg k \cdot T$, $U_{II} \ll k \cdot T$, и подойти на расстояние, где преобладает энергия притяжения. Процесс коагуляции не протекает.

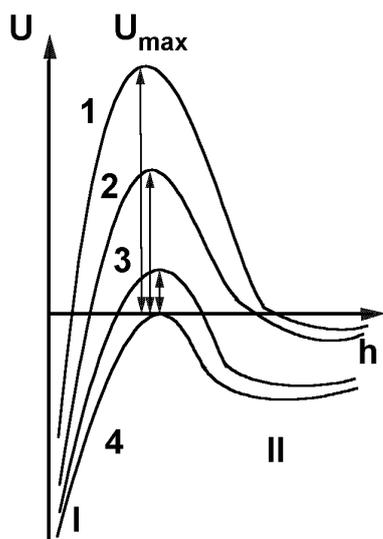


Рис. 3.6. Виды потенциальных кривых

Кривая 2 соответствует агрегативно неустойчивой системе. Некоторые частицы дисперсной фазы преодолевают потенциальный барьер U_{max} , т.к. $U_{max} \approx k \cdot T$, $U_{II} \ll k \cdot T$, и сближаются до минимальных расстояний, где преобладает энергия притяжения (падают в потенциальную яму I). Происходит коагуляция в результате ближнего взаимодействия с образованием кристаллических осадков.

Кривая 3 соответствует агрегативно неустойчивой системе. Частицы не могут преодолеть потенциальную яму II, т.к. $U_{II} \ll k \cdot T$. Поэтому происходит дальнейшее взаимодействие между частицами через прослойки среды. В результате такого взаимодействия образуются непрочные коагуляционные структуры или гели.

Кривая 4 соответствует агрегативно неустойчивой дисперсной системе: на любом расстоянии между частицами энергия притяжения преобладает над энергией отталкивания. Протекает процесс коагуляции, в результате которого образуются плотные мелкокристаллические осадки.

3.2.3. Факторы устойчивости (стабилизации) дисперсных систем

Преобладание сил отталкивания между заряженными частицами делает дисперсную систему агрегативно устойчивой. В этом случае говорят о наличии у дисперсной системы электростатического фактора устойчивости. Однако существуют и другие факторы устойчи-

ности (стабилизации) дисперсных систем. Рассмотрим основные из них.

Адсорбционно-сольватный фактор обеспечивает устойчивость дисперсных систем в результате образования сольватных слоев из молекул среды на поверхности частиц ДФ. Если поверхность частиц лиофильна, то они интенсивно взаимодействуют с дисперсионной средой и происходит сольватация (гидратация) частиц. Если частицы лиофобны, то для *лиофилизации* их поверхности необходимо присутствие в дисперсионной среде стабилизаторов. В качестве таких стабилизаторов широко применяют неэлектролиты: **ПАВ** и **ВМС** (имеющие неполярные и полярные части макромолекул), которые, адсорбируясь на поверхности частиц ДФ, уменьшают поверхностное натяжение на границе «частица-среда».

Сольватация частиц происходит в результате взаимодействия адсорбированных молекул стабилизатора с молекулами дисперсионной среды за счет сил Ван-дер-Ваальса или образования водородных связей. При сближении частиц сольватные слои перекрываются (по аналогии с перекрыванием ДЭС), что приводит к появлению сил отталкивания, которые снижают стремление системы к коагуляции.

Следует отметить, что для систем с полярной дисперсионной средой адсорбционно-сольватный фактор устойчивости действует в сочетании с электростатическим, так как противоионы ДЭС всегда находятся в сольватированном (гидратированном) состоянии.

Структурно-механический фактор обеспечивает устойчивость дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой за счет образования на поверхности частиц ДФ структур, обладающих упругостью и механической прочностью. Практически этого достигают при использовании в качестве стабилизаторов *длинноцепочечных* **ПАВ** и **ВМС**. Высокие прочностные характеристики поверхностные слои приобретают благодаря переплетению цепей молекул стабилизатора, а иногда и в результате их полимеризации и поликонденсации. Прочность таких слоев увеличивается во времени, что обусловлено медленной ориентацией молекул стабилизатора на границе раздела фаз.

Концентрируясь в поверхностном слое частицы, молекулы **ПАВ** и **ВМС** могут образовывать даже гелеобразные пленки. Например, такие пленки образуют желатина, казеин и некоторые другие белки, мыла, водорастворимые эфиры целлюлозы, смолы.

3.2.4. Коагуляция гидрозолей электролитами

Коагуляция лиофобных дисперсных систем может происходить под влиянием различных факторов: при механическом воздействии (перемешивание, встряхивание и т.д.), действии электрического поля, при нагревании или замораживании системы, при разбавлении или концентрировании и др. Наибольшее практическое применение получила коагуляция под действием электролитов.

Согласно теории ДЛФО снижение потенциального барьера U_{max} делает систему агрегативно неустойчивой. Уменьшение высоты потенциального барьера при добавлении к гидрозолю электролита-коагулятора происходит в результате (3.3):

- 1) сжатия диффузного слоя противоионов λ ;
- 2) уменьшения величины потенциала поверхности ϕ_0 , вызывающее уменьшение величины ϕ_δ .

В зависимости от указанных причин различают два вида электролитной коагуляции: *концентрационную* и *нейтрализационную*. *Концентрационная коагуляция* вызвана увеличением концентрации противоионов в растворе, а следовательно, и в адсорбционном слое, что приводит к сжатию диффузного слоя. Этот вид коагуляции характерен для дисперсных систем с высоким потенциалом поверхности ϕ_0 . *Нейтрализационная коагуляция* вызвана нейтрализацией (уменьшением) заряда поверхности ϕ_0 в результате связывания потенциалопределяющих ионов в труднорастворимое соединение, и характерна для дисперсных систем с невысоким значением потенциала поверхности ϕ_0 .

Количественно коагулирующее действие электролита характеризуют *порогом коагуляции* или *коагулирующей способностью*. **Порог коагуляции (γ)** - это минимальное количество электролита, вызывающее за определенный промежуток времени видимый эффект коагуляции (помутнение, появление осадка, изменение цвета) 1 л золя. Порог коагуляции рассчитывают по формуле (3.5):

$$\gamma = \frac{C_{эл} \cdot V_{эл}}{V_{золя}}, \text{ моль/(л золя)} \quad (3.5)$$

где $C_{эл}$ - концентрация электролита коагулятора, моль·л⁻¹;
 $V_{эл}$ - объем добавленного электролита, л;
 $V_{золя}$ - объем золя, взятого для коагуляции, л.

Порог коагуляции является условной величиной, поскольку зависит от времени, прошедшего с момента добавления электролита, метода наблюдения за процессом коагуляции (визуальный или инструментальный), концентрации вещества дисперсной фазы и ряда других факторов.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей способностью* электролита:

$$\beta = \frac{1}{\gamma}, (\text{Л}_{\text{золя}})/\text{моль} \quad (3.6)$$

Экспериментально были установлены следующие закономерности концентрационной коагуляции.

- 1) Коагулирующее действие оказывает тот ион электролита, знак заряда которого противоположен знаку заряда коллоидной частицы, его называют ионом-коагулятором.
- 2) Коагуляция начинается, когда электрокинетический потенциал достигает критического значения $|\xi| = 25\text{-}30 \text{ мВ}$. Понижение электрокинетического потенциала вызвано действием иона-коагулятора.
- 3) Порог коагуляции (коагулирующая способность) зависит от заряда иона-коагулятора. В соответствии с правилом Шульце-Гарди с увеличением заряда иона-коагулятора порог коагуляции уменьшается. Экспериментально было установлено, что значения порогов коагуляции, вызываемой электролитами с зарядами ионов-коагуляторов 1, 2, 3, относятся как сотни, десятки, единицы (3.7):

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 \approx 100 : 10 : 1. \quad (3.7)$$

Например, для отрицательно заряженного золя ионами-коагуляторами являются катионы, и пороги коагуляции гидрозоля под действием различно заряженных катионов будут относиться следующим образом:

$$\gamma_{\text{K}^+} : \gamma_{\text{Mg}^{2+}} : \gamma_{\text{Al}^{3+}} \approx 100 : 10 : 1$$

- 4) Коагулирующая способность иона-коагулятора увеличивается с ростом его заряда. Коагулирующая способность ионов-коагуляторов с одинаковым зарядом возрастает с увеличением ионного радиуса, так как в этом случае увеличивается эффективный заряд гидратированного иона (см. раздел 2.1.3).

5) Коагулирующая способность органических ионов-коагуляторов выше, чем неорганических с таким же зарядом.

Скорость коагуляции (W_K) – это изменение количества частиц дисперсной фазы (ν) в единицу времени (3.8):

$$W_K = -\frac{d\nu}{dt}, \quad (3.8)$$

Знак «-» в формуле 3.8 означает, что величина $d\nu < 0$, т.к. количество частиц в процессе коагуляции уменьшаются, а скорость процесса коагуляции величина положительная $W_K > 0$. Скорость коагуляции зависит от природы дисперсной системы, концентрации частиц дисперсной фазы, температуры и концентрации добавляемого электролита-коагулятора.

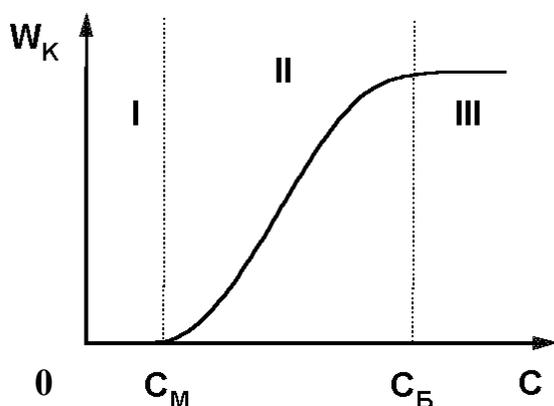


Рис. 3.7

На рис. 3.7 представлена графическая зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита-коагулятора. На графике можно выделить три области.

Область I – область агрегативно устойчивой системы, так как скорость коагуляции $W_K = 0$. Состояние дисперсной системы описывается потенциальной кривой 1 (рис. 3.6). Потенциальный барьер U_{\max} вы-

сокий, поэтому частицы не могут его преодолеть и приблизиться на расстояния, где преобладают силы притяжения.

Область II – область медленной коагуляции. При концентрации электролита $C = C_M$, небольшое число частиц сближается на расстояние, на котором преобладают силы притяжения, и начинается процесс медленной коагуляции. Дальнейшее увеличение концентрации электролита $C > C_M$ приводит к уменьшению высоты потенциального барьера U_{\max} (кривые 2 и 3 рис. 3.6) и возрастанию числа столкновений частиц, заканчивающегося их слипанием. Поэтому в данной области скорость коагуляции возрастает с увеличением концентрации.

Область III – область быстрой коагуляции, ей соответствует кривая 4 на рис. 3.6. В этой области скорость коагуляции максимальна

и не зависит от концентрации электролита. Это обусловлено отсутствием потенциального барьера на кривой 4 ($U_{\max} = 0$). В результате всякое сближение частиц приводит к их слипанию. C_B - концентрация электролита, при которой начинается быстрая коагуляция.

По величинам C_m и C_B рассчитывают соответственно пороги медленной и быстрой коагуляции по формуле (3.5).

3.2.5. Флокуляция. Виды флокулянтов. Механизмы флокуляции

Флокуляция широко используется для очистки природных и промышленных сточных вод от дисперсных примесей, для концентрирования суспензий и улучшения фильтрационных характеристик осадков.

Флокуляция – это процесс потери дисперсной системой устойчивости под действием высокомолекулярных соединений (**ВМС**) – *флокулянтов*.

Так же, как и в процессе коагуляции, в результате флокуляции дисперсная система теряет вначале агрегативную, а затем седиментационную устойчивость. При этом образуются рыхлые хлопьевидные структуры – *флокулы*, которые в зависимости от соотношения плотностей вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды либо оседают либо всплывают.

В качестве флокулянтов используют неорганические полимеры или органические высокомолекулярные соединения (природные и синтетические). К природным, например, относятся: активная кремниевая кислота, крахмал, целлюлоза и ее производные. Среди синтетических наиболее известен полиакриламид.

Синтетические флокулянты подразделяют на *неионные* соединения и *полиэлектролиты* (*анионные* и *катионные* соединения). Среди неионных флокулянтов наиболее распространенным и эффективным является полиэтиленоксид (**ПЭО**) или полиоксиэтилен. К числу анионных флокулянтов относится полиакриламид (**ПАА**) – полимер акриламида, а к числу катионных -полиэтиленимин (**ПЭИ**).

Путем электронно-микроскопических и рентгеновских исследований было установлено, что начальной стадией флокуляции является закрепление (адсорбция) концов макромолекул или макроионов флокулянта на поверхности частиц дисперсной фазы. Силы, вызывающие адсорбцию **ВМС** зависят от природы флокулянта, твердых частиц дисперсной фазы и природы дисперсионной среды. Это – силы меж-

молекулярного притяжения (дисперсионные, индукционные и ориентационные), а также химические силы (водородная, ионная, ковалентная связь).

Флокуляция под действием высокомолекулярных соединений может протекать по двум механизмам:

1. Нейтрализационный механизм.

Флокуляция частиц по данному механизму осуществляется под действием макроионов полимера, имеющих заряд, противоположный по знаку заряду частицы: макроионы катионных флокулянтов адсорбируются преимущественно на отрицательно заряженных участках частиц, а макроионы анионных флокулянтов – на положительных участках. При этом адсорбция макроионов сопровождается нейтрализацией поверхностного заряда частиц ДФ и образованием агломератов. Флокуляция по нейтрализационному механизму аналогична процессу коагуляции под действием неорганических электролитов, но не подчиняется правилу Шульце-Гарди.

Согласно нейтрализационному механизму флокуляция незаряженных частиц или частиц, заряженных одноименно с полиионом, происходить не должна. На самом деле флокуляция все-таки протекает, что указывает на наличие другого ее механизма.

2. Мостичный механизм.

По мостичному механизму флокуляция протекает в следующей последовательности:

1. Вначале происходит адсорбция макромолекулы на одной частице дисперсной фазы. При этом молекула флокулянта закрепляется на поверхности частицы частью своих сегментов.

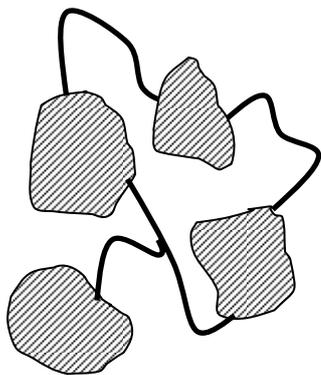


Рис. 3.8. Флокула, образованная по мостичному механизму

2. Не связанные с данной частицей сегменты макромолекулы закрепляются на свободной поверхности близлежащих частиц, образуя «мостики» между частицами ДФ (частица-полимер-частица) (рис. 3.8.).

Наличием данного механизма подтверждается:

- 1) флокуляция частиц дисперсных систем как заряженными, так и незаряженными флокулянтами;
- 2) образование в присутствии флокулянтов

- более объемных и рыхлых осадков, чем при коагуляции под действием электролитов;
- 3) рост флокулирующего действия флокулянтов с увеличением их молекулярной массы;
 - 4) возможность флокуляции заряженных частиц одноименно заряженными полиионами.

Следует отметить, что флокуляция по нейтрализационному механизму в большинстве случаев сопровождается флокуляцией по мостичному механизму.

Флокулирующее действие полимера (флокулянта) зависит от ряда факторов: количества полимера, величины энергии его взаимодействия с частицами дисперсной фазы, величины молекулярной массы, формы молекул полимера и т.д. Установлено, что линейные полимеры являются более хорошими флокулянтами, чем **ВМС**, состоящие из клубкообразных макромолекул.

Наряду с флокуляцией при определенных условиях **ВМС** могут способствовать стабилизации дисперсных систем (коллоидная защита). При этом агрегативная и седиментационная устойчивость системы повышается.

Установлено, что при малых содержаниях полимера в дисперсной системе, он ведет себя как флокулянт, при больших содержаниях – как стабилизатор. Области концентраций **ВМС** в системе, вызывающие то или иное действие зависят от природы и молекулярной массы полимера, концентрации дисперсной фазы, температуры и других факторов.

3.2.6. Седиментационный метод оценки флокулирующего действия ВМС

Для изучения флокулирующего действия **ВМС** применяют, в основном, те же методы исследования, что и при изучении коагуляции золей электролитами. Эти методы можно разделить на прямые и косвенные.

Прямые методы позволяют непосредственно изучать агрегацию частиц в дисперсных системах. Это, в первую очередь, оптические методы, в основе которых лежит явление рассеяния света (раздел 3.32). Например, при помощи поточного ультрамикроскопа можно определить число частиц дисперсной фазы в единице объема дисперсной системы до и после добавления полимера. Этот метод применим, в основном, для лиозолей.

Косвенными методами изучается не сам процесс флокуляции, а его влияние на определенные свойства дисперсной системы: электропроводность, диэлектрическая проницаемость и др. Эти методы позволяют судить о степени флокуляции по изменению указанных характеристик в результате агрегации частиц дисперсной фазы.

Рассмотрим подробнее один из косвенных методов, основанный на измерении скорости седиментации частиц, применяемый при изучении грубодисперсных систем. Экспериментальная часть этого метода заключается в измерении через определенный промежуток времени объема осадка $V_{\text{осад}}$, образующегося в результате оседания частиц. Опыт проводят как в отсутствие, так и в присутствии флокулянта. По экспериментальным данным рассчитывают объем осветленной части дисперсной системы ($V_{\text{осв}}$) в каждый момент времени τ :

$$V_{\text{осв}} = V_{\text{общ}} - V_{\text{осад}}, \quad (3.9)$$

где $V_{\text{общ}}$ – общий объем дисперсной системы, мл;

$V_{\text{осад}}$ – объем осадка мл, измеренного к моменту времени τ , мин.

Зная $V_{\text{осв}}$ в каждый момент времени τ от начала процесса седиментации, определяют степень осветления (α , %) суспензии по формуле (3.10):

$$\alpha = \frac{V_{\text{осв}}}{V_{\text{общ}}} \cdot 100\%. \quad (3.10)$$

Построив графическую зависимость $\alpha = f(\tau)$, определяют время осветления суспензии, например, для $\alpha = 30\%$ как в отсутствие τ_0 , так и в присутствии $\tau_{\text{п}}$ полимера-флокулянта. По построенным данным рассчитывают *параметр флокулирующего действия полимера* $D_{30\%}$:

$$D_{30\%} = \frac{\tau_0}{\tau_{\text{п}}} - 1, \quad (3.11)$$

Параметр $D_{30\%}$ (рекомендуемая в литературе характеристика) является относительной величиной, т.к. зависит от условий эксперимента: концентраций и объемов дисперсной системы и раствора добавляемого флокулянта.

Если $D_{30\%} > 0$, то полимер является флокулянтом, если же $D_{30\%} < 0$, то полимер, наоборот, стабилизирует дисперсную систему. Следует отметить, что флокулирующее действие тем больше, чем больше значение параметра $D_{30\%}$.

3.3. Оптические свойства дисперсных систем

3.3.1. Общая характеристика оптических явлений

Дисперсные системы, состоящие из дисперсной фазы и дисперсионной среды, являются оптически неоднородными системами. Их оптические свойства обусловлены взаимодействием электромагнитного излучения, обладающего определенной энергией, с частицами дисперсной фазы и с молекулами дисперсионной среды. Мы будем рассматривать взаимодействие дисперсных систем с электромагнитным излучением *видимой области спектра*, называемой *светом* (длина волны $\lambda = 380-760$ нм).

При прохождении световой волны через дисперсную систему наблюдаются различные явления: *поглощение, рассеяние, отражение, преломление* света.

В зависимости от соотношения между длиной волны падающего света (λ) и диаметром частиц дисперсной фазы (d) дисперсные системы условно можно разделить на две группы: системы, в которых $d > \lambda$ (грубодисперсные и значительная часть микрогетерогенных систем) и системы, в которых $d < \lambda$ (высокодисперсные и незначительная часть микрогетерогенных систем).

В дисперсных системах с размерами частиц дисперсной фазы $d > \lambda$ лучи света, попадая на поверхность частиц, *отражаются* и *преломляются* под разными углами и выходят из системы в разных направлениях. В этом случае взаимодействие света с частицами дисперсной фазы определяется законами геометрической оптики.

Поглощение света определяется природой веществ, составляющих дисперсную систему, не зависит от размеров частиц дисперсной фазы. Поэтому поглощение света может происходить во всех дисперсных системах.

Наибольший интерес с точки зрения коллоидной химии представляют оптические свойства дисперсных систем с размерами частиц $d < \lambda$, для которых характерно *рассеяние* света.

Интенсивность света, прошедшего через дисперсную систему ($I_{ПР}$), зависит в общем случае от всех оптических явлений (3.12) и описывается уравнением (3.13):

$$I_{ПР} = I_0 - I_{РАС} - I_{ОТР} - I_{ПОГЛ}, \quad (3.12)$$

где I_0 , $I_{РАС}$, $I_{ОТР}$, $I_{ПОГЛ}$ – интенсивности света, падающего на систему, рассеянного, отраженного и поглощенного системой, соответственно.

$$I_{ПР} = I_0 \cdot \exp(-k' \cdot L), \quad (3.13)$$

где I_0 – интенсивность падающего на дисперсную систему светового потока;

L – толщина слоя системы, через который проходит световой поток;

k' – экстинция, или коэффициент ослабления светового потока.

Количественными характеристиками, оценивающими ослабление интенсивности падающего светового потока, являются *оптическая плотность* D (3.14)

$$D = \lg \frac{I_0}{I_{ПР}}, \quad (3.14)$$

и *коэффициент пропускания* T (выражается в процентах) (3.15):

$$T = \frac{I_{ПР}}{I_0}. \quad (3.15)$$

Эти характеристики связаны между собой соотношением (3.16):

$$D = \lg \frac{1}{T} = -\lg T. \quad (3.16)$$

3.3.2. Рассеяние и поглощение света

При рассеянии света энергия падающего луча, поглощаясь, не переходит в тепловую, а снова испускается частицами в разных направлениях. Это связано с тем, что переменное электрическое поле световой волны возбуждает частицу дисперсной фазы, индуцируя в ней переменный дипольный момент за счет деформации электронного облака атомов вещества. Частица становится источником собственного излучения.

Явление рассеяния света коллоидными системами подробно описано Тиндалем в 1868 г. При пропускании светового потока через золь каждая частица дисперсной фазы рассеивает свет во всех направлениях. Если наблюдать за такой системой сбоку, то на темном фоне обнаруживается светящийся конус (конус Тиндаля). Явление свето-

рассеяния можно наблюдать, например, в кинотеатре, когда в луче света видно сверкание частичек пыли в воздухе.

Теория светорассеяния была разработана английским физиком Рэлеем для разбавленных дисперсных систем, содержащих *сферические, не поглощающие свет частицы, диаметр которых составляет $\leq 0,1$ длины волны падающего света.*

Если рассматривать рассеяние света под углом в 90° по отношению к падающему свету, уравнение Рэлея имеет вид (3.17):

$$I_{РАС} = \frac{24 \cdot \pi^3 \cdot \nu \cdot V^2}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2 \cdot n_0^2} \right)^2 \cdot I_0, \quad (3.17)$$

где $I_{РАС}$ - интенсивность света, который рассеивается единицей (1 см^3) объема дисперсной системы;

I_0 - интенсивность падающего от источника света;

ν - частичная концентрация, т.е., количество частиц дисперсной фазы в единице объема дисперсной системы (число **частиц**· см^{-3});

V - объем одной частицы ($\text{см}^3/\text{частица}$);

λ - длина волны падающего света в дисперсионной среде (**см**);

n - показатель преломления дисперсной фазы;

n_0 - показатель преломления дисперсионной среды.

Из уравнения (3.17) видно, что интенсивность света, рассеянного единицей объема дисперсной системы, тем больше, чем больше интенсивность падающего света, размер частиц (но $d \leq 0,1 \lambda$), разность между показателями преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды, частичная концентрация и чем меньше длина волны падающего света.

Дисперсные системы, частицы которых интенсивно рассеивают свет во всех направлениях, выглядят *мутными*, поэтому количественной характеристикой способности системы рассеивать свет является *мутность системы* ($\tau, \text{см}^{-1}$), которая показывает долю света, рассеянного частицами дисперсной фазы по отношению к интенсивности падающего на систему света:

$$\tau = \frac{I_{РАС}}{I_0}. \quad (3.18)$$

Связь между оптической плотностью и мутностью.

Если свет, прошедший через дисперсную систему рассеивается, а другие оптические явления отсутствуют, то в уравнении (3.13) $k' = \tau$, и оно имеет вид (3.19):

$$I_{\text{ПР}} = I_0 \cdot \exp(-\tau \cdot L). \quad (3.19)$$

Проведем следующие преобразования (3.19):

$$\frac{I_0}{I_{\text{ПР}}} = \exp(\tau \cdot L), \quad (3.20)$$

$$\ln \frac{I_0}{I_{\text{ПР}}} = \tau \cdot L, \quad (3.21)$$

$$2,303 \cdot \lg \frac{I_0}{I_{\text{ПР}}} = \tau \cdot L. \quad (3.21)$$

С учетом (3.14) величина τ может быть рассчитана (3.22):

$$\tau = \frac{2,303 \cdot D}{L}. \quad (3.22)$$

Согласно формуле Рэля (3.17), интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна длине волны в четвертой степени для частиц, для которых диаметр не превосходит $0,1 \lambda$. Для таких частиц можно записать:

$$\tau \approx \frac{1}{\lambda^4} \text{ или } D \approx \frac{1}{\lambda^4}. \quad (3.23)$$

Экспериментально было установлено, что с увеличением размера частиц связи (3.23) не соблюдаются и имеет место зависимость (3.24):

$$D \approx \frac{1}{\lambda^m}, \quad (3.24)$$

где m – показатель дисперсности системы ($m < 4$).

Такие дисперсные системы называются «белыми» золями.

Если в уравнении Рэля принять, что $n, n_0, v, V = \text{const}$, то для «белых» золь получим уравнение (3.25):

$$D = \frac{K}{\lambda^m}, \quad (3.25)$$

которое называется *эмпирическим уравнением Геллера*.

Рассмотрим поглощение света дисперсными системами. Вспомним, что *поглощение света* окрашенными *истинными растворами* подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера (раздел 2.1.2, уравнение 3.26):

$$I_{\text{пр}} = I_0 \cdot \exp(-k \cdot C \cdot L), \quad (3.26)$$

где k – молярный коэффициент поглощения света;

C – молярная концентрация истинного раствора окрашенного вещества.

Многие дисперсные системы также имеют определенную окраску, что указывает на поглощение ими света в соответствующей области спектра. Когда *поглощение света* происходит в золе, то оно обязательно *сопровождается рассеянием* света. В этом случае уравнение (3.26) имеет аналогичный вид (3.27):

$$I_{\text{пр}} = I_0 \cdot \exp(-k^* \cdot C \cdot L), \quad (3.27)$$

где k^* – константа, учитывающая ослабление светового потока в результате его поглощения и рассеяния дисперсной системой.

Особенно сильно поглощают свет металлические золи, причем большая часть поглощенной энергии превращается в теплоту. Установлено, что для золь металлов характерна селективность поглощения (способность поглощать свет определенных длин волн), зависящая от их дисперсности. С ростом дисперсности максимум поглощения сдвигается в область коротких длин волн.

Окраска многих минералов и драгоценных камней обусловлена наличием в них высокодисперсных частиц металлов и их оксидов. Например, прозрачным рубиновым стеклам окраску придают коллоидные частицы оксидов золота, железа.

3.3.3. Турбидиметрический метод анализа

Турбидиметрическим методом анализа называется метод, основанный на измерении интенсивности света, прошедшего через систему, при условии, что интенсивность падающего светового потока ослабляется в результате его *рассеяния* дисперсной системой.

Этот метод можно применять и для систем, имеющих окраску (поглощающих свет определенного интервала длин волн), но в ходе эксперимента необходимо использовать падающий на систему свет другого интервала длин волн. В результате:

$$I_{\text{ПР}} = I_0 - I_{\text{РАС}}. \quad (3.28)$$

Турбидиметрию применяют, например, для определения размеров частиц дисперсных систем (метод Рэлея и метод Геллера), для определения порогов коагуляции гидрозолей под действием электролитов-коагуляторов, для определения «защитного числа» полимеров и поверхностно-активных веществ по отношению к гидрозолям (стабилизирующее действие) и др.

Метод Рэлея.

По данному методу вычисление размеров частиц: объема (V , см³/частицу) и радиуса (r , м) производят из уравнения Рэлея (3.17), в которое вводят *весовую концентрацию* C (*г вещества дисперсной фазы/1 см³ дисперсной системы*):

$$C = V \cdot \nu \cdot \rho_{\phi}. \quad (3.29)$$

После преобразования уравнения Рэлея (3.17) имеет вид (3.29):

$$\frac{I_{\text{РАС}}}{I_0} = \frac{24 \cdot \pi^3 \cdot C \cdot V}{\rho_{\phi} \cdot \lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2 \cdot n_0^2} \right)^2, \quad (3.30)$$

или, с учетом (3.18):

$$\tau = \frac{24 \cdot \pi^3 \cdot C \cdot V}{\rho_{\phi} \cdot \lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2 \cdot n_0^2} \right)^2, \quad (3.31)$$

Выразим из (3.31) V :

$$V = \frac{\tau \cdot \rho_{\phi} \cdot \lambda^4}{24 \cdot \pi^3 \cdot C} \cdot \left(\frac{n^2 + 2 \cdot n_0^2}{n^2 - n_0^2} \right)^2, \quad (3.32)$$

Если принять, что частицы дисперсной фазы имеют сферическую форму, то можно рассчитать их средний радиус r , см:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V}{4 \cdot \pi}}. \quad (3.33)$$

Величину мутности τ рассчитывают по (3.22), используя экспериментально определенное значение оптической плотности D , и подставляют в (3.32).

Метод Геллера.

Этот метод основан на экспериментальном определении характеристики дисперсности m . Для этого уравнение Геллера (3.25) приводят к линейному виду путем логарифмирования:

$$\lg D = \lg K - m \cdot \lg \lambda \quad (3.34)$$

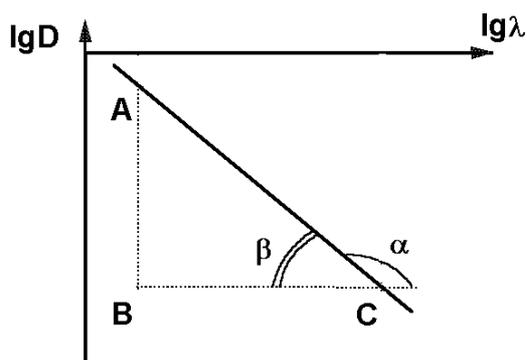


Рис. 3.9

и строят график зависимости $\lg D = f(\lg \lambda)$.

Величина $(-m) = \operatorname{tg} \alpha$, где α - угол наклона графика к положительному направлению оси абсцисс. Очевидно, что $\operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta$ (α и β - смежные углы. Тогда

$$m = \operatorname{tg} \beta = \frac{AB}{BC} \quad (3.35)$$

Определив графическим методом m , можно установить диаметр d (нм) частиц “белого” золя,

пользуясь таблицей Геллера (табл. 3.1):

Таблица 3.1.

m	3,92	3,64	3,54	3,30	3,23	3,04
d , нм	77,0	88,0	95,0	106,7	111,0	119,0
m	2,82	2,72	2,66	2,45	2,36	2,14
d , нм	132,0	139,0	143,0	158,0	167,0	189,0

Из таблицы видно, что характеристика дисперсности может принимать значения от **3,92** до **2,14**. Следовательно, размеры частиц исследуемых по данному методу систем находятся в интервале $d = 77-189$ нм (границы применимости метода Геллера).

Определение порогов медленной и быстрой коагуляции гидрозоля.

В процессе коагуляции происходит слипание частиц гидрозоля в агрегаты (более крупные частицы), поэтому интенсивность света, рассеянного системой, будет постепенно увеличиваться. График зависимости оптической плотности гидрозоля от объема добавляемого элек-

тролита (при сохранении постоянной степени разбавления системы и времени от момента добавления электролита до измерения оптической плотности) приведен на рис. 3.10.

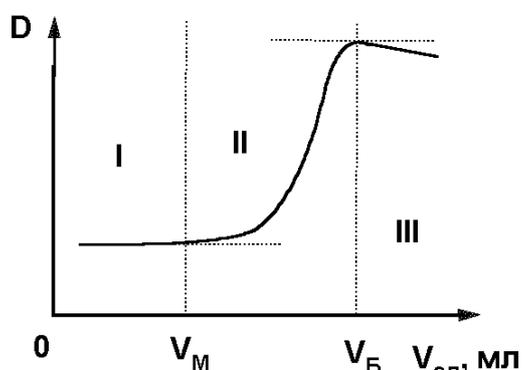


Рис. 3.10

Ход графика, имеющего три области, можно объяснить с помощью формул (3.14, 3.17, 3.28).

I - отсутствие коагуляции, $D = const$.

II - коагуляция: значительно увеличивается объем частиц и незначительно уменьшается их количество, что приводит к увеличению I_{PAC} , поэтому с увеличением объема добавляемого

электролита оптическая плотность дисперсной системы возрастает.

III - коагуляция сопровождается седиментацией: некоторые частицы образовали такие крупные агрегаты, что они оседают на дно кюветы и не принимают участия в рассеянии света. С увеличением объема добавляемого электролита количество осажденных агрегатов постепенно увеличивается, потому I_{PAC} и D уменьшаются.

Определяют из графика значения V_M (мл) и V_B (мл) и по формуле (3.5) рассчитывают пороги медленной и быстрой коагуляции.

Определение защитного числа стабилизатора.

При добавлении к гидрозоль раствора стабилизатора повышается его агрегативная устойчивость. Коагулирующее действие электролита на такой золь уменьшается.

График зависимости оптической плотности от объема добавляемого стабилизатора имеет вид рис. 3.11.

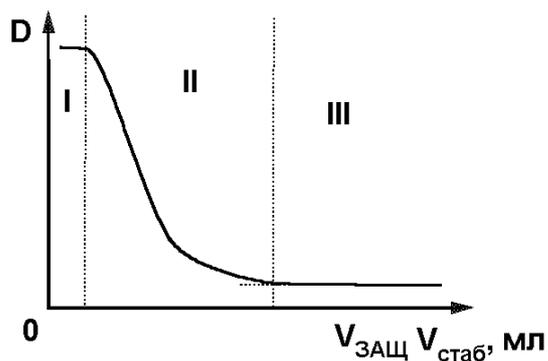


Рис. 3.11

На этом графике, как и на предыдущем, можно выделить три области: **I** - отсутствие стабилизирующего действия, **II** - частичная стабилизация, **III** - полная стабилизация.

Из графика определяют величину $V_{защ}$ (мл) и рассчитывают «защитное число» S (г/л золя) -

количество вещества, требуемого для стабилизации единицы объема золя:

$$S = \frac{C_{ст} \cdot V_{заш}}{V_{золя}}. \quad (3.36)$$

Как и пороги коагуляции, «защитное число» является условной величиной.

3.4. Электрокинетические свойства дисперсных систем

Для дисперсных систем с заряженными частицами дисперсной фазы характерны *электрокинетические явления* (*электрокинетические свойства дисперсных систем*).

Электрокинетические явления разделяют на прямые и обратные. *Прямыми* называют такие электрокинетические явления, при которых происходит движение одной фазы относительно другой (следствие), обусловленное приложенным внешним электрическим полем (причина). К этим явлениям относятся *электрофорез* и *электроосмос*.

Обратными электрокинетическими явлениями называют явления, при которых возникновение разности потенциалов (следствие) происходит в результате перемещения одной фазы относительно другой под действием гидродинамических сил (причина). К этим явлениям относятся *потенциал течения* и *потенциал оседания (седиментации)*.

Таким образом, при протекании электрокинетических явлений обнаруживается взаимосвязь между *электрическим полем* и *скоростью (кинетикой)* движения фаз. В течение длительного времени электрокинетические явления не находили объяснения, и только по мере развития представлений о строении ДЭС на границе раздела фаз (см. раздел 3.1.3) были выяснены причины их возникновения и установлены механизмы их протекания.

3.4.1. Прямые электрокинетические явления

Электрофорез – это явление перемещения заряженных частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля к одному из электродов. Очевидно, что электрофорез может происходить в седиментационно устойчивых свободнодисперсных системах с жидкой или газообразной дисперсионной средой.

Электрофорез был открыт сором Московского университета Ф.Ф. Рейссом в 1808 г. Рейсс погружал во влажную глину две стеклянные трубки, полнял их водой и опускал в каждую по электроду. При наложении на электроды разности электрических потенциалов он наблюдал, как жидкость в трубке с положительно заряженным электродом помутнела, а в трубке с отрицательно заряженным электродом оставалась прозрачной (рис. 3.12). Появление мути можно объяснить следующим образом. Под действием внешнего электрического поля происходит рыв ДЭС по плоскости скольжения (раздел 3.1.3), и отрицательно заряженные частицы глины движутся к положительно заряженному электроду.

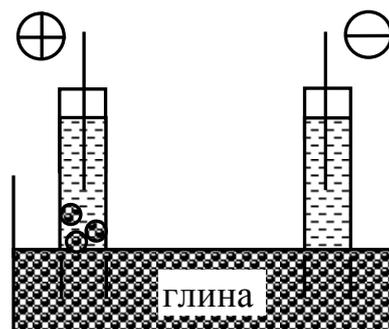


Рис. 3.12

Зная линейную скорость движения коллоидных частиц v в электрическом поле, по уравнению Гельмгольца-Смолуховского (3.37) можно рассчитать величину электрокинетического потенциала ξ :

$$\xi = \frac{v \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}, \quad (3.37)$$

где v - линейная скорость движения частиц, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$;

η - вязкость дисперсионной среды, $\text{Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2}$;

ε - относительная диэлектрическая проницаемость воды ($\varepsilon = 81$);

ε_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$, $\text{Дж} \cdot \text{В}^{-2} \cdot \text{м}^{-1}$;

H - градиент электрического потенциала (напряженность электрического поля), $\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$.

$$[\xi] = \frac{\text{м} \cdot \text{Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{м}}{\text{с} \cdot \text{Дж} \cdot \text{В}^{-2} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{В}} = \text{В}.$$

Электроосмос – это движение жидкой дисперсионной среды относительно твердой неподвижной дисперсионной фазы под действием внешнего электрического поля.

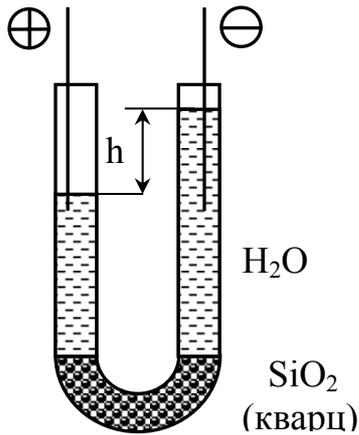


Рис. 3.13

Электроосмос был открыт Ф.Ф. Рейссом одновременно с электрофорезом. Рейсс помещал в U-образную трубку тонкий кварцевый песок (пористая диафрагма), заполнял трубку водой и опускал в каждое колено трубки по электроду (рис. 3.13). При наложении внешнего электрического поля жидкость в колене с отрицательным электродом поднималась, а в колене с положительным электродом – опускалась. Через некоторое время разность уровней жидкости достигала постоянного значения h . Это явление можно объяснить тем, что под действием внешнего электрического поля подвижные гидратированные ионы диффузного слоя ДЭС движутся к противоположно заряженному электроду, увлекая за собой молекулы воды. Движение заряженного слоя передается соседним слоям незаряженной жидкости, и, за счет внутреннего трения, она также движется.

При описании электроосмоса линейную скорость перемещения среды заменяют объемной скоростью $v_{об}$ течения жидкости, которую достаточно легко определить экспериментально. Расчет электрокинетического потенциала проводят по уравнению Гельмгольца—Смолуховского, которое в данном случае имеет вид (3.38):

При описании электроосмоса линейную скорость перемещения среды заменяют объемной скоростью $v_{об}$ течения жидкости, которую достаточно легко определить экспериментально. Расчет электрокинетического потенциала проводят по уравнению Гельмгольца—Смолуховского, которое в данном случае имеет вид (3.38):

$$\xi = \frac{\eta \cdot \kappa \cdot v_{об}}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I}, \quad (3.38)$$

где κ – удельная электропроводность среды, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;

I – сила тока, А;

$v_{об}$ – объемная скорость движения жидкости, $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

$$[\xi] = \frac{\text{Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}}{\text{Дж} \cdot \text{В}^{-2} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{А}} = \text{В}.$$

3.4.2. Обратные электрокинетические явления

Потенциал течения – это разность потенциалов, которая возникает при продавливании (течении) дисперсионной среды через пористую перегородку под действием внешнего давления. Это явление, обратное электроосмосу, было обнаружено Квинке в 1852 г. (рис. 3.14).

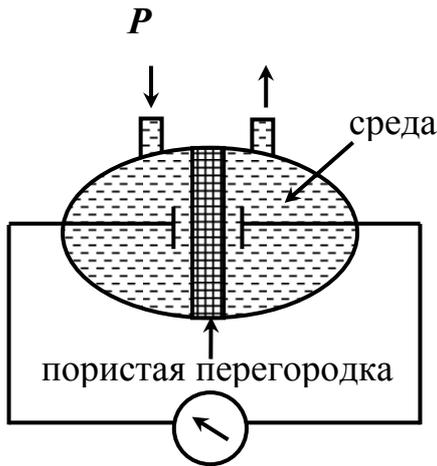


Рис. 3.14

Появление потенциала течения обусловлено тем, что поток жидкости,двигающийся по капиллярам пористой перегородки под действием внешнего давления P , увлекает за собой противоионы ДЭС, слабо удерживаемые стенками капилляров. В результате движения ионов вдоль поверхности пор возникает поверхностный ток, а также разность потенциалов на концах диафрагмы (E_T), которую можно измерить.

Уравнение Гельмгольца-Смолуховского для расчета ξ -потенциала через потенциал течения (E_T) имеет вид (3.39):

$$\xi = \frac{\eta \cdot j \cdot E_T}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot P}, \quad (3.39)$$

где P – приложенное давление, $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$.

$$[\xi] = \frac{\text{Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{В}}{\text{Дж} \cdot \text{В}^{-2} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Н} \cdot \text{м}^{-2}} = \text{В}.$$

В 1878 г. Дорном было открыто явление, обратное электрофорезу. Изучая процесс оседания (седиментации) частиц водной суспензии кварца в цилиндре, он установил в нем два электрода на различной высоте и обнаружил, что между ними возникает разность потенциалов (рис. 3.15).

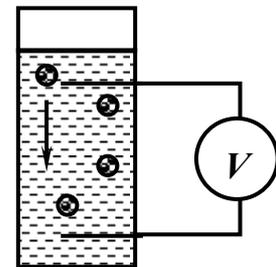


Рис. 3.15

Явление движения заряженных частиц дисперсной фазы под действием сил тяжести, приводящее к возникновению разности потенциалов, называется *потенциалом седиментации (оседания)*.

При оседании частиц кварца гидратированные противоионы диффузного слоя ДЭС отстают от движущейся частицы вследствие действия сил трения между ними и молекулами воды. В результате происходит разделение зарядов в системе, и возникает разность потенциалов. Подобный эффект наблюдается также в поле центробежной силы при центрифугировании суспензии.

Связь между потенциалом седиментации ($E_{СЕД}$) и электрокинетическим потенциалом частиц выражается уравнением (3.40):

$$\xi = \frac{E_{СЕД} \cdot \eta \cdot ж}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \varphi \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}, \quad (3.40)$$

где φ – объемная доля дисперсной фазы;

ρ и ρ_0 – плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$;

g – ускорение свободного падения, $\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$.

$$[\xi] = \frac{В \cdot Н \cdot с \cdot м^{-2} \cdot Ом^{-1} \cdot м^{-1}}{Дж \cdot В^{-2} \cdot м^{-1} \cdot кг \cdot м^{-3} \cdot м \cdot с^{-2}} = В.$$

3.4.3. Макроэлектрофоретический метод определения электрокинетического потенциала

В макроэлектрофорезе за величину линейной скорости движения коллоидных частиц принимается скорость движения границы раздела «золь-контактная жидкость». На рис. 3.16 представлена схема прибора для проведения макроэлектрофореза. В этом случае расчет ξ -потенциала производят по формуле (3.37).

Прибор представляет собой U-образную трубку 1, оба колена которой градуированы и наполовину заполнены контактной жидкостью (водой). В верхние отверстия трубки 1 вставлены электроды 2. Исследуемый золь заливают в емкость 3. Заполнение электрофоретической трубки 1 проводят при помощи крана 4. При осторожно открытом кране 4 золь медленно переходит из емкости 3 в нижнюю часть трубки 1, при этом уровень воды в обоих коленах трубки повышается. Кран 4 закрывают тогда, когда трубка

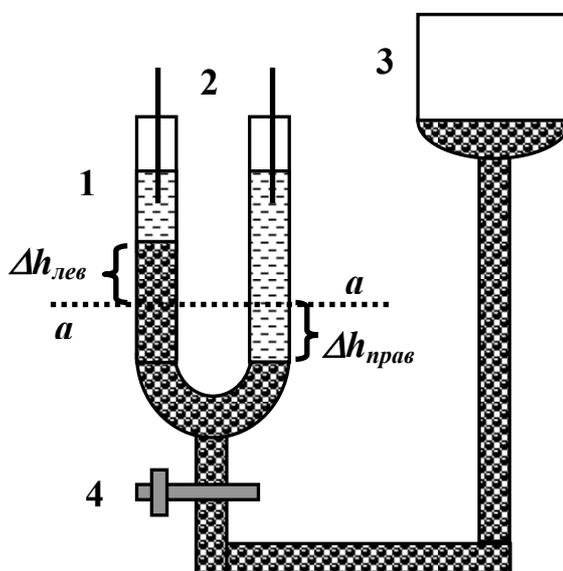


Рис. 3.16

заполнена золем приблизительно наполовину (линия *aa*). Затем на электроды **2** при помощи источника тока подают постоянное напряжение *E* и засекают время начала эксперимента. Под действием постоянного электрического поля граница «золь-контактная жидкость» (линия *aa*) начинает перемещаться: в одном колене трубки **1** она поднимается, а в другом – опускается. Через некоторое время τ (с) источник тока отключают. Смещение границ раздела «золь-контактная жидкость» $\Delta h_{\text{лев}}$ и $\Delta h_{\text{прав}}$ за время τ определяют как разницу между положениями границ раздела «золь-контактная жидкость» в каждом колене после окончания эксперимента и до него (линия *aa*). Среднее смещение границы «золь-контактная жидкость» $\Delta h_{\text{ср}}$ находят по формуле (3.41):

$$\Delta h_{\text{ср}} = \frac{\Delta h_{\text{лев}} + \Delta h_{\text{прав}}}{2}, \text{ м.} \quad (3.41)$$

Линейную скорость движения частиц ν определяют по уравнению (3.42):

$$\nu = \frac{\Delta h_{\text{ср}}}{\tau}, \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}, \quad (3.42)$$

а напряженность электрического поля *H* – по формуле (3.43):

$$H = \frac{E}{L}, \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}, \quad (3.43)$$

где *L* – расстояние между электродами, м, которое измеряют, учитывая форму *U*-образной трубки.

3.5. Лиофильные дисперсные системы и их свойства

Лиофильные дисперсные системы характеризуются интенсивным взаимодействием частиц дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды. Эти системы являются термодинамически устойчивыми и могут образовываться самопроизвольно, как в результате диспергирования, так и в процессах конденсации.

Возможность самопроизвольного образования таких систем обусловлена тем, что возрастание поверхностной энергии $\Delta G_I = \sigma \cdot \Delta S_{\text{пов}}$, происходящее, например, при диспергировании (в результате увеличения площади поверхности), компенсируется ее

убылью $\Delta G_2 = \Delta H - T \cdot \Delta S$ в процессе сольватации образующихся частиц ($\Delta H < 0$) и их участия в тепловом движении ($\Delta S > 0$). В результате общее изменение энергии $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$ имеет отрицательный знак.

Аналогичное объяснение можно привести и для образования лиофильных дисперсных систем в ходе конденсации (например, при образовании мицелл в растворах коллоидных **ПАВ**), при этом, в отличие от процесса диспергирования, ΔG_1 – это поверхностная энергия, возникающая в результате образования новой поверхности раздела фаз.

Типичные представители лиофильных дисперсных систем – это мицеллярные растворы коллоидных **ПАВ** и некоторые растворы **ВМС**.

3.5.1. Общая характеристика коллоидных **ПАВ**

Поверхностно-активные вещества (**ПАВ**) имеют дифильное строение (см. разделы 1.2, 1.3) и по своему поведению в воде делятся на *истинно растворимые* и *коллоидные*.

К первым принадлежит большая группа достаточно хорошо растворимых в воде органических соединений с небольшим углеводородным радикалом (низшие спирты, кислоты, их соли, амины и т.п.). В растворе эти вещества всегда находятся в *молекулярном состоянии* вплоть до концентраций, соответствующих их насыщенным водным растворам и разделению (расслоению) системы на две сплошные фазы.

Коллоидными называют такие **ПАВ**, молекулы которых содержат в углеводородном радикале не менее **8-10** атомов углерода; эти **ПАВ** при определенной концентрации способны образовать дисперсную систему.

Коллоидные **ПАВ** по своей способности к диссоциации делятся на *ионогенные* (способные к диссоциации) и *неионогенные* (не способные к диссоциации). В свою очередь, ионогенные подразделяются на *анионные*, *катионные* и *амфолитные*.

Анионные, или *анионоактивные* **ПАВ** диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона по схеме:

К **ПАВ**ам этого типа относятся, например, карбоновые кислоты и их соли (мыла), алкилсульфаты, алкилсульфонаты.

Например, диссоциацию стеарата натрия можно представить как

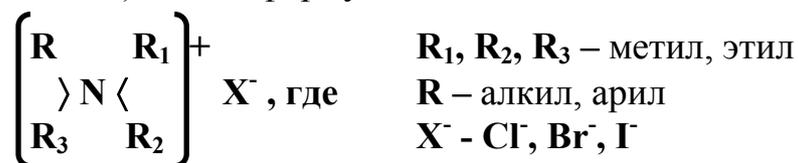




Катионные, или *катионактивные ПАВ* диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного катиона по схеме:



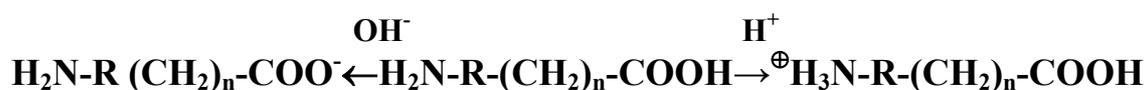
Наибольшее распространение среди катионных ПАВ получили четвертичные аммониевые соли (или соли алкилзамещенных аммониевых оснований) общей формулой



Например, октадециламмонийхлорид диссоциирует по схеме:



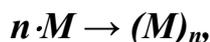
Амфолитные ПАВ содержат различные по природе (кислотные и основные) функциональные группы, способность к диссоциации которых определяется величиной **pH** раствора. Например, аминокислоты, в зависимости от **pH** среды диссоциируют как анионактивные (в щелочной среде), либо как катионактивные (в кислой среде) ПАВ:



Неионогенные коллоидные ПАВ не диссоциируют в растворе на ионы, и поверхностной активностью обладают их молекулы. К ним относятся, например, оксиэтилированные алкилспирты.

3.5.2. Явление мицеллообразования

Отличительной особенностью коллоидных ПАВ является то, что при малых концентрациях ПАВ растворы являются молекулярными (истинными), а при повышении концентрации в них появляются *мицеллы* (агрегаты), образованные дифильными молекулами ПАВ:



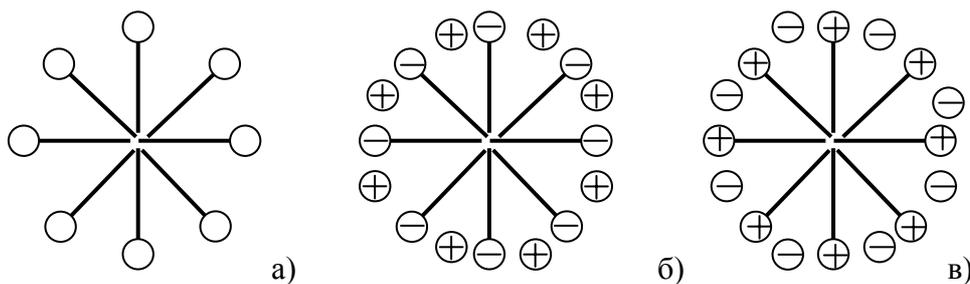


Рис. 3.17. Вид сферических мицелл неионогенного (а), анионактивного (б) и катионактивного (в) ПАВ в полярном растворителе

где n – число агрегации.

Концентрация, при которой в растворе начинают образовываться мицеллы, называется *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)*. ККМ обычно невелика и составляет, как правило, $\sim 10^{-3}-10^{-5}$ моль·л⁻¹.

Образовавшиеся мицеллы находятся в термодинамическом равновесии с молекулами **ПАВ** в растворе. При увеличении концентрации **ПАВ** ($C > \text{ККМ}$) протекают одновременно два процесса:

- увеличение числа мицелл
- усложнение формы (вида) мицелл.

Так, при увеличении концентрации **ПАВ** сферические мицеллы переходят в цилиндрические, а последние – в ленточные или пластинчатые и т.д. В результате образуются объемные мицеллы (рис. 3.18).

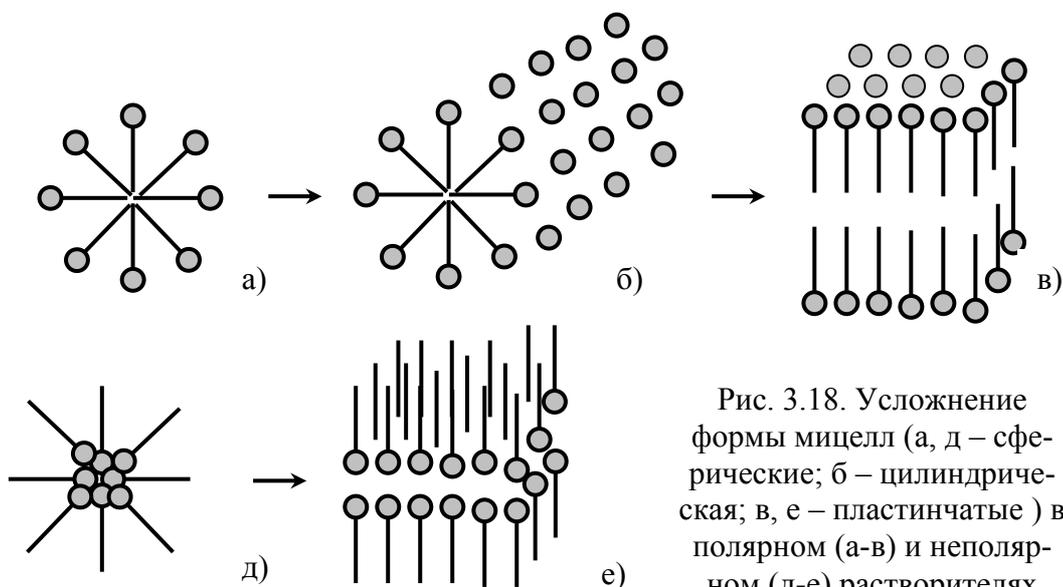
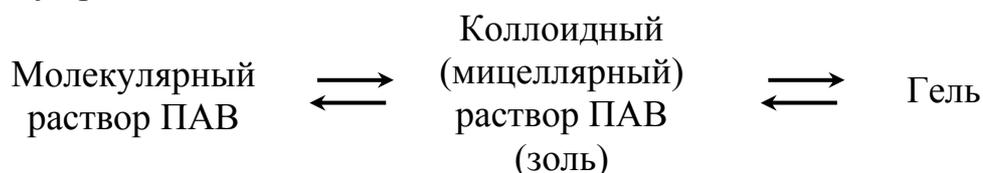


Рис. 3.18. Усложнение формы мицелл (а, д – сферические; б – цилиндрическая; в, е – пластинчатые) в полярном (а-в) и неполярном (д-е) растворителях

Структуры с упорядоченным расположением объемных мицелл называют *жидкими кристаллами*. Последние характеризуются анизотропией свойств (зависимостью от направления). Увеличение общего содержания **ПАВ** в растворе уменьшает подвижность мицелл и приводит к возрастанию вязкости системы вплоть до потери текучести с образованием геля.

Следовательно, наблюдаются следующие виды равновесия между тремя типами систем:



Равновесие в системе может смещаться при изменении концентрации или температуры. В этом заключается *обратимость лиофильных мицеллярных систем*. Таким образом, растворам коллоидных **ПАВ** присуще явление *тиксотропии*, т.е., возможность перехода системы из свободнодисперсного (золь) в связнодисперсное (гель) состояние, и обратно.

3.5.3. Фазовая диаграмма раствора коллоидного ПАВ

Фазовая диаграмма раствора коллоидного **ПАВ** представлена на рис. 3.19 и выражает графическую зависимость растворимости **ПАВ** от температуры.

Область I – область существования истинного (молекулярного) раствора, система *однофазна*.

Область II – область существования коллоидного (мицеллярного) раствора, система *двухфазна* (одна фаза – мицеллы **ПАВ**, другая – истинный раствор **ПАВ**).

Область III – область существования двух фаз – истинного раствора **ПАВ** и чистого **ПАВ** (твердого или жидкого); обе фазы сплошные.

Линии: АО – зависимость истинной растворимости **ПАВ** от температуры;

ОС – зависимость критической концентрации мицеллообразования (**ККМ**) от температуры;

ОВ – зависимость мицеллярной растворимости **ПАВ** от температуры.

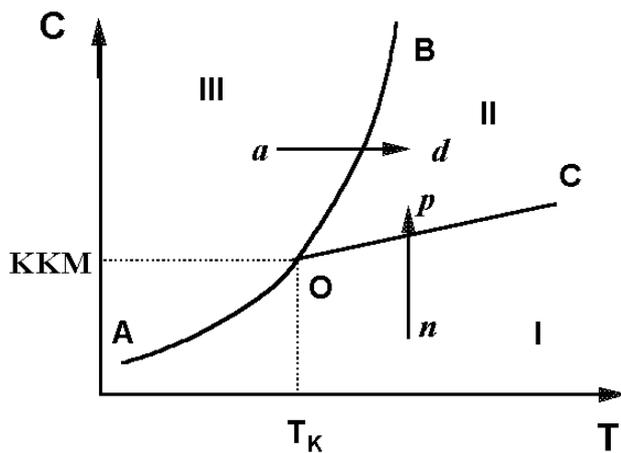


Рис. 3.19. Фазовая диаграмма раствора коллоидного ПАВ

высокой T_K даже в концентрированных растворах при $T < T_K$ мицеллообразование не происходит.

С помощью диаграммы можно проиллюстрировать два основных способа получения мицеллярного (коллоидного) раствора. Это – самопроизвольное *диспергирование* твердой фазы при повышении температуры при $C = \text{const}$ (линия ad) и *физическая конденсация* (агрегация) молекул ПАВ в мицеллы при увеличении концентрации раствора при $T = \text{const}$ (линия np).

3.5.4. Методы определения ККМ. Зависимость ККМ от различных факторов

В области ККМ резко изменяются физико-химические свойства растворов коллоидных ПАВ. Методы определения ККМ основаны на регистрации точки (области) перегиба на кривой «физико-химическое свойство – концентрация ПАВ».

На рис. 3.20 представлены зависимости некоторых свойств коллоидных поверхностно-активных веществ от концентрации раствора, из которых следует, что в области ККМ происходит скачок свойства.

Для экспериментального определения ККМ часто используют изотерму поверхностного натяжения в координатах $\sigma = f(\ln C)$ (рис. 3.21). Из рис. 3.21 следует, что в точке А происходит резкое изменение поверхностного натяжения (которое перестает зависеть от концентрации раствора ПАВ). Проекция на ось абсцисс дает значение

Минимальная температура, при которой в растворе коллоидного ПАВ могут образоваться мицеллы, называется точкой Крафта T_K .

Следовательно, ККМ – нижний концентрационный, а T_K – нижний температурный предел образования мицелл. Поэтому для ПАВ с вы-

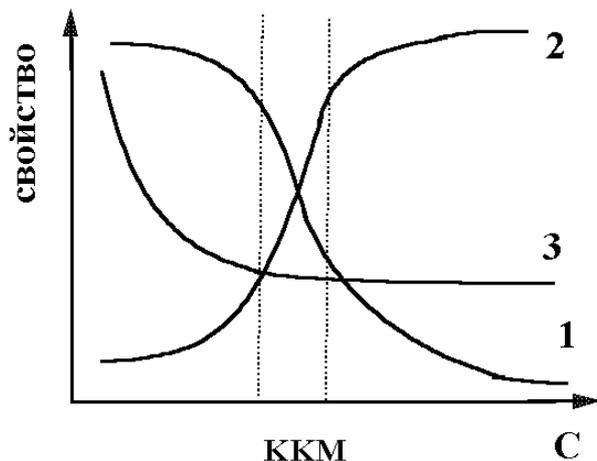


Рис. 3.20. Концентрационные зависимости электропроводности (1), мутности (2) и поверхностного натяжения (3) раствора коллоидного ПАВ

лю (снижается устойчивость мицелл). В полярных растворителях **ККМ** уменьшается с ростом длины углеводородного радикала. В неполярных (органических) растворителях увеличение длины радикала, наоборот, повышает растворимость **ПАВ** и приводит к возрастанию **ККМ**.

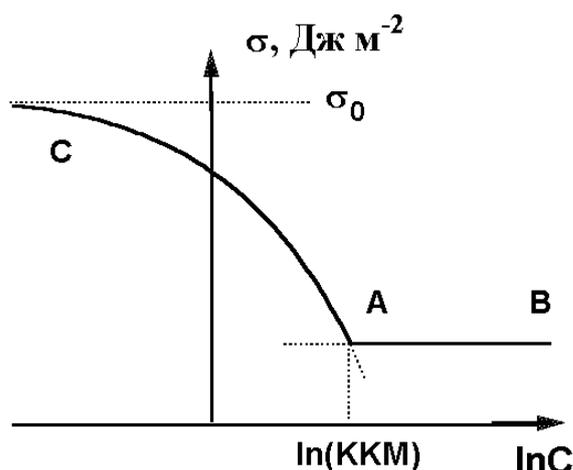


Рис. 3.21

3.5.5. Солюбилизация и ее механизм

К основным свойствам коллоидных **ПАВ** относятся:

- высокая поверхностная активность g ;
- способность к самопроизвольному мицеллообразованию в растворах;
- способность к солюбилизации;

$\ln(\text{ККМ})$, из которого рассчитывают величину критической концентрации мицеллообразования.

Величина **ККМ** в растворе коллоидного **ПАВ** зависит не только от температуры (рис. 3.19), но и от природы **ПАВ** и растворителя. **ККМ** увеличивается, если увеличивается сродство молекул **ПАВ** к данному растворителю

- возможность к стабилизации лиофобных дисперсных систем.

Одним из важнейших в практическом применении является процесс солюбилизации.

Солюбилизацией называется растворение в растворах коллоидных **ПАВ** тех веществ, которые нерастворимы в данном растворителе. Солюбилизация имеет место только в мицеллярных растворах коллоидных **ПАВ**, т.е., когда концентрация **ПАВ** в них достигла или превышает **ККМ**. Процесс солюбилизации связан с проникновением в мицеллы молекул нерастворимых (в растворителе) веществ. Вещества, солюбилизированные раствором **ПАВ**, называют *солюбилизатом*, а сам **ПАВ** – *солюбилизатором*. Количественно солюбилизующую способность S_M данного раствора **ПАВ** характеризуют количеством **моль** солюбилизата, отнесенного к **1 моль** мицеллярного **ПАВ** и рассчитывают по формуле (3.44):

$$S_M = \frac{S}{C}, \quad (3.44)$$

где S – количество солюбилизата в единице объема раствора, **моль**;
 C – концентрация **ПАВ** в растворе, **моль·л⁻¹**.

Механизм солюбилизации зависит от природы солюбилизата и может происходить различным образом.

1. Солюбилизация неполярных соединений (бензол, гексан) происходит путем внедрения в углеводородную часть мицеллы молекул неполярного солюбилизата (рис. 3.22а).

2. Солюбилизация соединений, содержащих полярную группу,

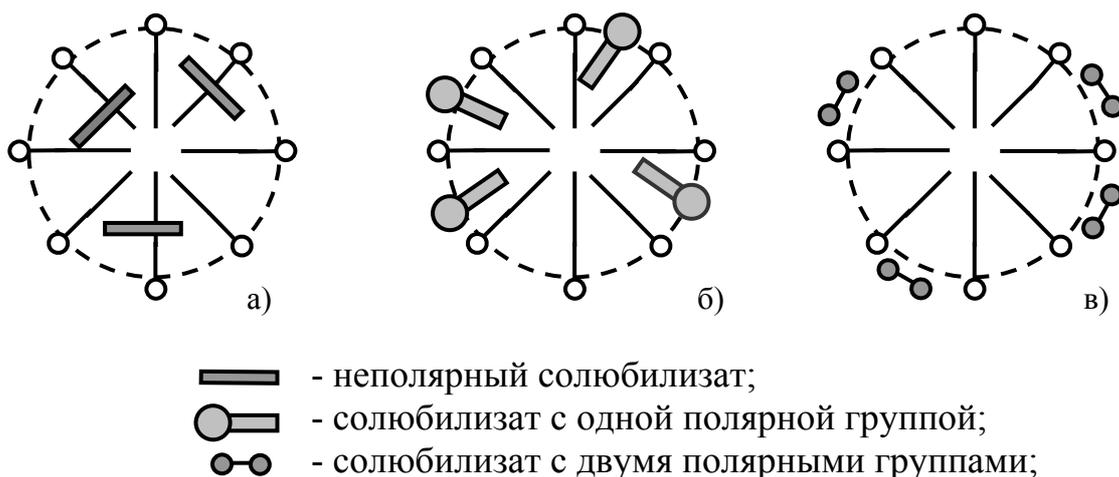


Рис. 3.22

сопровождается следующим расположением солюбилизата: углеводородный «хвост» располагается внутри мицеллы, а полярная группа молекулы обращена наружу (рис. 3.22б).

3. Солюбилизация соединений, молекулы которых содержат несколько полярных групп, происходит благодаря концентрированию (адсорбции) этих групп на поверхности мицелл (рис. 3.22в).

Как видно из рис. 3.22, ядро мицеллы в полярном растворителе проявляет свойства неполярной жидкости. Например, в результате солюбилизации в водных растворах коллоидных **ПАВ** растворяются бензин, керосин, жиры и др. неполярные (или слабополярные) органические соединения.

Солюбилизация – самопроизвольный и обратимый процесс. В результате которого получают устойчивые дисперсные системы.

Явление солюбилизации лежит в основе мицеллярного катализа, когда скорость реакции резко увеличивается вследствие увеличения концентрации вещества в мицелле (по сравнению с концентрацией вещества в растворе). Наличие мицелл, например, в клетках биологических мембран позволяет интенсифицировать адсорбцию липидов и солюбилизировать холестерин, которые входят в состав пищи и, таким образом, усваиваются организмом.

Солюбилизация – важнейший фактор моющего действия **ПАВ**. В отличие от обычных **ПАВ** многие коллоидные **ПАВ** обладают *моющим действием* и являются основным компонентом *синтетических моющих средств (СМС) – детергентов*. Моющее действие – это сложный комплекс коллоидно-химических процессов, таких, как смачивание, адсорбция, адгезия, пептизация, солюбилизация и др. Роль **ПАВ** состоит не только в понижении поверхностного натяжения жидкости и в улучшении смачивания загрязненных мест, но, прежде всего, в уменьшении работы адгезии (отрыва) частиц загрязнений от поверхности (ткани) и их дальнейшего удаления, в т.ч., и в результате солюбилизации.

3.6. Экспериментальная часть

3.6.1. Лабораторная работа № 6. Изучение коагуляции и стабилизации гидрозоля гидроксида железа

Оборудование, приборы, реактивы: пробирки; пипетки; бюретки; кюветы ($L = 0,5$ см); фотоэлектроколориметр; секундомер; **0,02 %** вод-

ный раствор желатины; гидрозоль гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, полученный гидролизом FeCl_3 ; растворы электролитов (Na_2SO_4 , ZnSO_4 , MgSO_4 , $C = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹).

Часть 1. Определение порога коагуляции гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

1. В 6 пробирок налить по 5 мл гидрозоля.
2. В другие 6 пробирок налить $V_{\text{эл}}$ и $V_{\text{вод}}$ соответственно номеру опыта (табл. 3.3). Электролит выбрать согласно варианту (табл. 3.2).

Таблица 3.2.

Задания по вариантам

№ варианта	Электролит	Время, мин	№№ задач (раздел 3 [6])
I	MgSO_4	1,0	3.4; 3.10
II	Na_2SO_4	1,0	3.3; 3.8
III	ZnSO_4	1,0	3.5; 3.13
IV	MgSO_4	1,5	3.6; 3.14
V	Na_2SO_4	1,5	3.7; 3.12
VI	ZnSO_4	1,5	3.11; 3.15

Таблица 3.3.

№ опыта	Объем золя, мл	Объем воды, мл	Объем электролита, мл	Оптическая плотность, D
1	5,0	4,7	0,3	
2	5,0	4,5	0,5	
3	5,0	4,0	1,0	
4	5,0	3,0	2,0	
5	5,0	2,0	3,0	
6	5,0	1,5	3,5	

3. Подготовить к работе фотоэлектроколориметр ($\lambda = 540$ нм, кювета сравнения заполнена дистиллированной водой). Порядок работы на приборе см. в [8, стр. 29-34].

4. Для проведения опыта № 1 в пробирку с золем прилить раствор электролита, соответствующий данному опыту, включить секундомер. Перемешать смесь, переливая ее из пробирки в пробирку.

После этого заполнить кювету полученной смесью и измерить оптическую плотность дисперсной системы через заданный согласно варианту промежуток времени (табл. 3.2).

5. Аналогичным образом проделать остальные опыты (№№ 2-6).

6. По полученным данным построить график зависимости $D = f(V_{ЭЛ})$ (рис. 3.10), определить $V_{ЭЛ} = V_M$, и по формуле (3.45) рассчитать величину порога коагуляции

$$\gamma = \frac{C_{ЭЛ} \cdot V_M}{V_{ЗОЛЯ}}, \quad (3.45)$$

где $C_{ЭЛ}$ – концентрация добавляемого электролита, **моль·л⁻¹**;

V_M – объем раствора электролита, добавление которого вызывает резкое увеличение оптической плотности дисперсной системы.

7. Написать строение структурной единицы дисперсной фазы гидрозоля **Fe(OH)₃**. Установить, какой ион электролита является ионом-коагулятором.

8. Определить по графику зависимости $D = f(V_{ЭЛ})$ объем раствора электролита V_K (мл), при добавлении которого к золю оптическая плотность последнего перестает увеличиваться (остаётся постоянной или начинает уменьшаться).

Часть II. Определение защитного числа желатины.

1. В **6** пробирок налить по **5** мл золя $V_{ЗОЛЯ}$, затем добавить в каждую из пробирок различный объем раствора желатины $V_{ЖЕЛ}$ соответственно номеру опыта (табл. 3.4).

2. Оставить пробирки с золем и раствором желатины на **10 мин.**

3. В другие **6** пробирок налить объем раствора электролита, равный V_B и найденный в п. 8 (Часть I).

4. В пробирки с раствором электролита добавить объем воды, рассчитанный по формуле (3.46):

$$V_{H_2O} = V_{ОБЩ} - V_{ЗОЛЯ} - V_{ЖЕЛ} - V_B, \quad (3.46)$$

где $V_{ОБЩ} = 10$ мл.

5. Подготовить к работе фотоэлектроколориметр ($\lambda = 540$ нм, кювета сравнения заполнена дистиллированной водой).

6. Через 10 мин после добавления раствора желатины к золю в пробирку № 1 прилить раствор электролита, объем которого равен

$V_B + V_{1,H_2O}$ (табл. 3.4) и включить секундомер. Измерить оптическую плотность через соответствующий варианту промежуток времени (табл. 3.2).

Таблица 3.4.

№ опыта	Объем золя, мл	Объем раствора желатины, мл	Объем электролита, мл	Оптическая плотность, D
1	5,0	0,25	$V_B + V_{1,H_2O}$	
2	5,0	0,50	$V_B + V_{2,H_2O}$	
3	5,0	1,00	$V_K + V_{3,H_2O}$	
4	5,0	1,50	$V_B + V_{4,H_2O}$	
5	5,0	2,00	$V_B + V_{5,H_2O}$	
6	5,0	2,50	$V_B + V_{6,H_2O}$	

7. Аналогичным образом проделать остальные опыты №2-6.

8. Построить график зависимости $D = f(V_{ЖЕЛ})$ (рис. 3.11) и определить объем раствора желатины ($V_{ЗАЩ}$), необходимый для предотвращения коагуляции золя.

9. Используя найденное значение $V_{ЗАЩ}$, по формуле (3.36) рассчитать “защитное число” S .

Для защиты лабораторной работы № 6 необходимо знать: методическую часть (раздел 3.3.3), экспериментальную часть (раздел 3.6.1) и теоретическую часть (разделы 3.1-3.3), а также решить задачи согласно варианту (см. табл. 3.2).

3.6.2. Лабораторная работа № 7. Определение параметра флокулирующего действия ВМС

Оборудование, приборы, реактивы: мерные цилиндры объемом **250** мл, мерные колбы на **100** мл, стакан объемом **400** мл, стеклянная палочка, водные растворы полимеров ($C = 0,001$ %), водно-волокнистая суспензия ($C = 0,001$ %), секундомер.

Объект изучения – суспензия (Т/Ж), в которой частицами дисперсной фазы являются целлюлозные волокна длиной $(0,7-4,4) \cdot 10^{-3}$ м

и толщиной $(2,5-7,5) \cdot 10^{-5}$ м, а дисперсионной средой является вода. Исследуемая грубодисперсная дисперсная система является лиофобной и седиментационно неустойчивой. Она была получена диспергационным методом, т.е., путем измельчения (размола) целлюлозы в водной среде.

1. В цилиндре объемом **250** мл отмерить **150** мл волокнистой суспензии и вылить ее в стакан, добавить **100** мл дистиллированной воды и аккуратно, не взбалтывая, перемешивать полученную смесь в течение **1 мин.**

2. Установить цилиндр на ровную поверхность, вылить в него смесь и включить секундомер.

3. В течение **5 мин** с интервалом в **1 мин.** Производить измерение объема суспензии в процессе ее оседания, т.е. объема осадка ($V_{осад}$, мл). Результаты измерений занести в табл. 3.5.

Таблица 3.5.

τ , мин	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
$V_{осад}$, мл						

4. Рассчитать при каждом значении времени объем осветленной части суспензии $V_{осв} = 250 - V_{осад}$ и степень осветления α (по формуле 3.10).

5. Построить график зависимости $\alpha = f(\tau)$ и из него определить время τ_0 , при котором степень осветления $\alpha = 30\%$ объема суспензии.

6. В тот же цилиндр налить **150** мл волокнистой суспензии, вылить ее в стакан.

7. В мерную колбу на 100 мл поместить объем раствора полимера (согласно варианту – табл. 3.6), довести до метки дистиллированной водой, тщательно перемешать.

8. Добавить к суспензии раствор полимера, перемешать и продолжать эксперимент аналогично пп. 2-4. Подобный эксперимент провести для трех растворов ВМС (согласно варианту).

9. Построить графики зависимости $\alpha = f(\tau)$ и из них определить время $\tau_{п}$, необходимое для осветления **30 %** суспензии в присутствии каждого полимера.

10. Для всех полимеров по формуле (3.11) рассчитать $D_{30\%}$. Сделать вывод о флокулирующем или стабилизирующем действии каждого полимера при заданных условиях.

Таблица 3.6.

Задания по вариантам

№ варианта	Природа полимера	$V_{исх}$, мл
1	«Водамин», «Седипур», полимин	0,5
2	«Кюмене», «Седипур», «Праестол»	1,0
3	«Кюмене», полиакриламид, полимин	2,0
4	«Водамин», полиакриламид, «Праестол»	3,0
5	«Седипур», полиакриламид, полимин	4,0
6	«Праестол», полиакриламид, полимин	5,0

Для защиты лабораторной работы № 7 необходимо знать: методическую часть (раздел 3.2.6), экспериментальную часть (раздел 3.6.2) и теоретическую часть (раздел 3.2.5).

3.6.3. Лабораторная работа № 8. Определение радиуса частиц дисперсной фазы эмульсии скипидара

Оборудование, приборы, реактивы: фотоэлектроколориметр кюветы ($L = 3,0$ см), рефрактометр, мерная колба на 50 мл, скипидар ($\rho_{\Phi} = 0,86$ г·см⁻³), спиртовой раствор скипидара ($C_0 = 0,01$ г·см⁻³), раствор эмульгатора (стабилизатора), пипетка на 5 мл.

1. В мерную колбу на 50 мл налить $\approx 30-40$ мл водного раствора стабилизатора, добавить заданное количество (V_x , мл) спиртового раствора скипидара (табл. 3.7), взболтать, довести до метки раствором стабилизатора, снова взболтать.

2. Рассчитать весовую концентрацию C вещества дисперсной фазы (скипидар) в полученной дисперсной системе (г см³), исходя из значений V_x , C_0 и объема дисперсной системы (50 см³).

3. С помощью рефрактометра (см. [8], стр.28-29) определить коэффициенты преломления скипидара, т.е., дисперсной фазы (n) и водного раствора стабилизатора, т.е., дисперсионной среды (n_0).

Задания по вариантам

№№ варианта	1	2	3	4	5	6
V_X , мл	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45
№№ задач (раздел 2.5 [7])	4	5	6	7	9	12

4. При помощи фотоэлектроколориметра ($\lambda = 540$ нм, кювета сравнения заполнена раствором стабилизатора) определить оптическую плотность D полученной эмульсии. Порядок работы на приборе см. в [8, стр. 29-34].

5. По формуле (3.47) рассчитать длину волны падающего света в дисперсионной среде:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{n_0}, \quad (3.47)$$

где λ_0 – длина волны падающего света в воздухе (**540 нм**).

6. Рассчитать мутность дисперсной системы (формула 3.22).

7. Рассчитать объем частицы дисперсной фазы, и их средний радиус (уравнения 3.32, 3.33).

Для защиты лабораторной работы № 8 необходимо знать: методическую часть (разделы 3.3.3, 3.1.4), экспериментальную часть (раздел 3.6.3) и теоретическую часть (разделы 3.1, 3.3), а также решить задачи согласно варианту (см. табл. 3.7).

3.6.4. Лабораторная работа № 9. Определение среднего диаметра частиц «белого» золя канифоли

Оборудование, приборы, реактивы: фотоэлектроколориметр ($L = 0,3$ см), мерная колба на **50 мл**, спиртовой раствор канифоли, пипетка на **5 мл**.

1. В мерную колбу на **50 мл** налить $\approx 30-40$ мл дистиллированной воды, добавить заданное количество (V_X , мл) спиртового раствора канифоли (табл. 3.8), взболтать, довести до метки дистиллированной водой, снова взболтать.

Задания по вариантам

№№ варианта	1	2	3	4	5	6
V_X , мл	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2

2. На фотоэлектроколориметре (кювета сравнения заполнена дистиллированной водой) определить оптическую плотность «белого» золя при различных длинах волн λ падающего света (**400, 440, 490, 540, 590 и 670 нм**). Порядок работы на приборе см. в [8, стр. 29-34].

3. Построить график зависимости $\lg D = f(\lg \lambda)$. (рис. 3.9) и определить характеристику дисперсности m .

4. По данным таблицы Геллера (табл. 3.1) построить график зависимости $m = f(d)$ и по найденному экспериментально значению m установить диаметр частиц «белого» золя (раздел 3.5.4).

Для защиты лабораторной работы № 9 необходимо знать: методическую часть (раздел 3.5.4), экспериментальную часть (раздел 3.8) и теоретическую часть (разделы 3.1, 3.5).

3.6.5. Лабораторная работа № 10. Получение гидрозоля берлинской лазури. Электрофоретическое определение электрокинетического потенциала

Оборудование, приборы, реактивы: электрофоретическая установка; **20 %-ный водный раствор $K_4[Fe(CN)_6]$** ; насыщенный водный раствор $FeCl_3$; стакан; мерный цилиндр; пипетки.

1. В стакан налить **300 мл** дистиллированной воды.

2. При помощи пипетки добавить в стакан с водой **4,5 мл 20 %-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$** , перемешать.

3. К полученному водному раствору $K_4[Fe(CN)_6]$ осторожно, по каплям, постоянно перемешивая, при помощи пипетки добавить насыщенный раствор $FeCl_3$, объем которого (V_X) соответствует варианту (табл. 3.9).

4. Полученный коллоидный раствор (золь) берлинской лазури налить в электрофоретическую трубку, измерить расстояние между электродами (L).

Задания по вариантам

№№ варианта	1	2	3	4	5	6
V_x , мл	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
№№ задач (раздел 2.4 [7])	4, 7	4, 5	5, 6	6, 7	4, 6	5, 7

5. Включить прибор, зафиксировать время начала эксперимента. Записать значение напряжения, подаваемого на электроды (E).

6. Через **1 ч** после начала эксперимента определить смещение границы «золь-контактная жидкость» (Δh).

7. Экспериментально установить знак заряда коллоидных частиц и определить, какой из электролитов ($K_4[Fe(CN)_6]$ или $FeCl_3$) является электролитом-стабилизатором полученного гидрозоля. Записать строение структурной единицы дисперсной фазы гидрозоля (мицеллы).

8. По уравнению Гельмгольца-Смолуховского (3.37) рассчитать величину ξ -потенциала.

Для защиты лабораторной работы № 10 необходимо знать: методическую часть (разделы 3.1.4, 3.4.3), экспериментальную часть (раздел 3.6.5) и теоретическую часть (разделы 3.1, 3.4), а также решить задачи согласно варианту (см. табл. 3.9).

3.6.6. Лабораторная работа № 11. Определение критической концентрации мицеллообразования в растворах коллоидных поверхностно-активных веществ

Оборудование, приборы, реактивы: прибор Ребиндера, **5** колб для приготовления растворов **НПАВ**, исходный водный коллоидный раствор **НПАВ** ($C_0 = 50 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$), дистиллированная вода, пипетки, бюретка.

1. Согласно данным табл. 3.10 по указанному преподавателем варианту из исходного раствора **НПАВ** приготовить **5** растворов. Рассчитать их концентрации по формуле $C_{\text{приг}} = C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}} / V_{\text{приг}}$.

Таблица 3.10.

Задания по вариантам

№№ раствора	1	2	3	4	5
Вариант I					
Объем исх. раств. НПАВ , мл	0,1	0,3	0,5	4,5	5,0
Объем H₂O , мл	39,9	39,7	39,5	35,5	35,0
Конц. пригот. раствора, г·л ⁻¹					
Вариант II					
Объем исх. раств. НПАВ , мл	0,2	0,5	0,8	4,0	4,5
Объем H₂O , мл	39,8	39,5	39,2	36,0	35,5
Конц. пригот. раствора, г·л ⁻¹					
Вариант III					
Объем исх. раств. НПАВ , мл	0,1	0,4	2,0	3,0	4,8
Объем H₂O , мл	39,9	39,6	38,0	37,0	35,2
Конц. пригот. раствора, г·л ⁻¹					
Вариант IV					
Объем исх. раств. НПАВ , мл	0,2	0,3	0,9	4,8	5,5
Объем H₂O , мл	39,8	39,7	39,1	35,3	34,5
Конц. пригот. раствора, г·л ⁻¹					
Вариант V					
Объем исх. раств. НПАВ , мл	0,1	0,4	1,2	4,6	5,2
Объем H₂O , мл	39,9	39,6	38,8	35,4	34,8
Конц. пригот. раствора, г·л ⁻¹					
Вариант VI					
Объем исх. раств. НПАВ , мл	0,1	0,5	1,5	3,5	4,8
Объем H₂O , мл	39,9	39,5	38,5	36,5	35,2
Конц. пригот. раствора, г·л ⁻¹					

2. По методу Ребиндера (раздел 1.6) определить поверхностное натяжение каждого из полученных растворов. Результаты измерений занести в табл. 3.11. Измерения проводить, начиная с раствора с минимальной концентрацией **НПАВ**.

3. Построить график зависимости $\sigma = f(\ln C_{\text{ПАВ}})$ и определить критическую концентрацию мицеллообразования (**ККМ**) в водном растворе **НПАВ**.

Таблица 3.11

Результаты измерений по методу Ребиндера

$C_{ПЛАВ}$, МОЛЬ·Л ⁻¹	Высота поднятия жидкости в манометре					σ , мДж·м ⁻²
	h_0 , мм	h , мм				
		1	2	3	средн.	
$C = 0$ (H ₂ O)						
$C_1 =$						
$C_2 =$						
$C_3 =$						
$C_4 =$						
$C_5 =$						

Для защиты лабораторной работы № 11 необходимо знать: методическую часть (раздел 1.6), экспериментальную часть (раздел 3.6.6) и теоретическую часть (разделы 3.5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1976.
2. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: МГУ, 1982.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989.
4. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Санкт-Петербург: Химия, 1995.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983.
6. Метады атрымання і каагуляцыя калоідных раствораў. Пытанні і задачы для самастойнай работы і кантролю бягучых ведаў студэнтаў. – Мінск: БДГУ, 1997.
7. Поверхностные явления и дисперсные системы. Вопросы и задачи для самостоятельной работы и контроля текущих знаний студентов. – Минск: БГТУ, 2004.
8. Физическая и коллоидная химия. Физико-химические методы анализа. Методические указания для выполнения лабораторных работ. В 4-х частях. Часть I. – Минск: БТИ, 1990.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Поверхностные явления на границах раздела фаз «жидкость - газ» и «жидкость - жидкость»	4
1.1. Свойства поверхности жидкости. Поверхностное натяжение.....	4
1.2. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов. Уравнение Шишковского	7
1.3. Поверхностная активность ПАВ. Правило Траубе	9
1.4. Адсорбция на границе раздела фаз «жидкость (раствор) - газ»	11
1.4.1. Адсорбция по Гиббсу.....	11
1.4.2. Адсорбция по Лэнгмюру	13
1.5. Межфазные взаимодействия на границе раздела фаз «жидкость - жидкость».....	16
1.6. Методы определения поверхностного натяжения на границе раздела «жидкость – газ»	20
1.7. Экспериментальная часть	26
1.7.1. Лабораторная работа № 1. Определение поверхностной активности ПАВ	26
1.7.2. Лабораторная работа № 2. Определение площади, занимаемой молекулой ПАВ в поверхностном слое	27
1.7.3. Лабораторная работа № 3. Определение поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость 1 - жидкость 2» (правило Антонова).....	29
2. Поверхностные явления на границе раздела фаз «твердое тело - жидкость».....	31
2.1. Адсорбция растворенного вещества на границе раздела фаз «твердое тело – жидкость (раствор)»	31
2.1.1. Молекулярная адсорбция	31
2.1.2. Метод определения равновесной концентрации раствора адсорбата	36
2.1.3. Ионная адсорбция	37
2.2. Адгезия, смачивание и растекание	39
2.3. Капиллярные явления.....	42
2.4. Методы определения угла смачивания	44
2.5. Экспериментальная часть	45
2.5.1. Лабораторная работа № 4. Определение удельной поверхности твердого адсорбента.....	45

2.5.2. Лабораторная работа № 5. Определение угла смачивания..	47
3. Дисперсные системы	50
3.1. Методы получения лиофобных дисперсных систем	50
3.1.1. Диспергационные методы	50
3.1.2. Конденсационные методы.....	51
3.1.3. Получение гидрозоль методом химической конденсации. Строение частицы дисперсной фазы гидрозоля, стабилизированного электролитом	53
3.1.4. Получение гидрозоля методом физической конденсации...	56
3.2. Устойчивость и разрушение лиофобных дисперсных систем...	58
3.2.1. Виды устойчивости	58
3.2.2. Теория ДЛФО – теория устойчивости дисперсных систем.....	59
3.2.3. Факторы устойчивости (стабилизации) дисперсных систем.....	61
3.2.4. Коагуляция гидрозоль электролитами	63
3.2.5. Флокуляция. Виды флокулянтов. Механизмы флокуляции	66
3.2.6. Седиментационный метод оценки флокулирующего действия ВМС.....	68
3.3. Оптические свойства дисперсных систем.....	70
3.3.1. Общая характеристика оптических явлений	70
3.3.2. Рассеяние и поглощение света	71
3.3.3. Турбидиметрический метод анализа.....	74
3.4. Электрокинетические свойства дисперсных систем	78
3.4.1. Прямые электрокинетические явления.....	78
3.4.2. Обратные электрокинетические явления.....	80
3.4.3. Макроэлектрофоретический метод определения электрокинетического потенциала	82
3.5. Лيوфильные дисперсные системы и их свойства	83
3.5.1. Общая характеристика коллоидных ПАВ	84
3.5.2. Явление мицеллообразования.....	85
3.5.3. Фазовая диаграмма раствора коллоидного ПАВ	87
3.5.4. Методы определения ККМ. Зависимость ККМ от различных факторов.....	88
3.5.5. Солюбилизация и ее механизм	89
3.6. Экспериментальная часть	91
3.6.1. Лабораторная работа № 6. Изучение коагуляции и стабилизации гидрозоля гидроксида железа.....	91

3.6.2. Лабораторная работа № 7. Определение параметра флоккулирующего действия ВМС	94
3.6.3. Лабораторная работа № 8. Определение радиуса частиц дисперсной фазы эмульсии скипидара.....	96
3.6.4. Лабораторная работа № 9. Определение среднего диаметра частиц «белого» золя канифоли.....	97
3.6.5. Лабораторная работа № 10. Получение гидрозоль берлинской лазури. Электрофоретическое определение электрокинетического потенциала.	98
3.6.6. Лабораторная работа № 11. Определение критической концентрации мицеллообразования в растворах коллоидных поверхностно-активных веществ.....	99
Литература	102

Учебное издание

Шершавина Алла Александровна
Крисько Любовь Яковлевна
Эмелло Галина Геннадьевна
Шичкова Татьяна Александровна
Клындюк Андрей Иванович

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор М.Ф. Мурашко

Подписано в печать 04.07.2005. Формат 60 x 84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 5,8. Уч.-изд. л. 6,0.
Тираж 500 экз. Заказ 457.

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220050. Минск, Свердлова 13а.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220050. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.