

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

С. В. Ельцов, Н. А. Водолазкая

---

---

**ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ  
ХИМИЯ**

---

---

Харьков 2005

# СОДЕРЖАНИЕ

## ЧАСТЬ II. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

<u>ГЛАВА 5. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ: СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ</u> .....	145
<u>5.1. Специфические особенности дисперсных систем</u> .....	145
<u>5.2. Классификация дисперсных систем</u> .....	146
<u>5.2.1. Классификация по агрегатному состоянию фаз</u> .....	147
<u>5.2.2. Классификация по степени дисперсности</u> .....	148
<u>5.2.3. Классификация по форме частиц</u> .....	148
<u>5.2.4. Классификация по степени структурированности</u> .....	149
<u>5.2.5. Классификация по энергии взаимодействия фаз</u> .....	149
<u>5.3. Получение дисперсных систем</u> .....	150
<u>5.3.1. Диспергационные способы</u> .....	150
<u>5.3.2. Конденсационные способы</u> .....	151
<u>5.4. Строение мицелл лиофобных зольей</u> .....	152
<u>5.5. Очистка зольей и растворов высокомолекулярных соединений</u> .....	153
<u>5.5.1. Диализ</u> .....	153
<u>5.5.2. Ультрафильтрация</u> .....	154
<u>5.5.3. Микрофильтрация</u> .....	155
<u>5.5.4. Электродиализ</u> .....	155
<u>5.5.5. Комбинированные методы очистки</u> .....	155
<u>ГЛАВА 6. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ</u> .....	156
<u>6.1. Избыточная поверхностная энергия и поверхностное натяжение</u> .....	156
<u>6.2. Дисперсность и термодинамические свойства тел</u> .....	159
<u>6.3. Методы определения поверхностного натяжения</u> .....	161
<u>ГЛАВА 7. АДСОРБЦИЯ</u> .....	164
<u>7.1. Адсорбция: основные понятия и определения. Адсорбционное уравнение Гиббса</u> .....	164
<u>7.2. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе. Уравнение Шишковского</u> .....	166
<u>7.3. Адсорбционные уравнения Генри и Фрейндлиха</u> .....	168
<u>7.4. Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра</u> .....	169
<u>7.5. Другие теории адсорбции</u> .....	171
<u>7.6. Хроматография</u> .....	173
<u>7.6.1. Хроматографические методы, применяемые в биологических и медицинских исследованиях</u> .....	174
<u>7.6.2. Сорбционные методы удаления токсических веществ из организма</u> .....	174
<u>ГЛАВА 8. ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ</u> .....	176
<u>8.1. Образование двойного электрического слоя</u> .....	176
<u>8.2. Строение двойного электрического слоя</u> .....	179
<u>8.3. Строение ДЭС на поверхности коллоидных частиц лиофобных зольей</u> ...	182
<u>8.4. Влияние электролитов на строение двойного электрического слоя и электрокинетический потенциал</u> .....	183
<u>8.5. Электрокинетические явления</u> .....	186

8.6. Практическое применение электрофореза и электроосмоса в биологических и медицинских исследованиях.....	188
<b>ГЛАВА 9. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ</b> .....	189
9.1. Устойчивость лиофобных дисперсных систем .....	189
9.2. Коагуляция лиофобных дисперсных систем .....	190
9.2.1. Порог коагуляции .....	190
9.2.2. Регистрация порога коагуляции .....	191
9.2.3. Основные закономерности коагуляции под действием электролитов. Правило Шульце-Гарди .....	192
9.3. Теория устойчивости гидрофобных коллоидов ДЛФО .....	193
9.4. Коллоидная защита .....	199
9.5. Обратимость коагуляции. Пептизация .....	200
<b>ГЛАВА 10. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ</b> .....	203
10.1. Броуновское движение.....	203
10.2. Диффузия .....	204
10.3. Осмотическое давление коллоидных растворов .....	205
10.4. Седиментация. Седиментационный анализ .....	207
10.5. Седиментационно-диффузионное равновесие.....	212
10.6. Ультрацентрифугирование зелей и растворов полимеров.....	213
<b>ГЛАВА 11. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ</b> ...	216
11.1. Вязкость. Закон вязкого течения Ньютона .....	216
11.2. Уравнение Пуазейля.....	220
11.3. Вязкость коллоидных растворов .....	221
11.4. Аномалия вязкости .....	222
11.5. Вискозиметрия .....	226
11.6. Реологические свойства биологических жидкостей.....	227
11.7. Молекулярно-массовое распределение полимеров .....	228
<b>ГЛАВА 12. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ</b> .....	231
12.1. Особенности оптических свойств дисперсных систем.....	231
12.2. Рассеяние света .....	231
12.3. Поглощение света .....	233
12.4. Оптическая анизотропия .....	234
12.5. Оптические методы анализа дисперсности .....	234
12.5.1. Анализ дисперсности методом световой микроскопии .....	235
12.5.2. Ультрамикроскопия и электронная микроскопия.....	236
12.5.3. Нефелометрия и турбидиметрия .....	237
<b>Литература</b> .....	240

---

## ЧАСТЬ II. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

### ГЛАВА 5. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ: СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ

#### 5.1. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

*Коллоидная химия* – это физическая химия дисперсных систем и поверхностных явлений. Слово "*дисперсный*" (от лат. dispersus) означает раздробленный, рассеянный. Таким образом, в коллоидной химии изучают системы, в которых вещество находится в раздробленном состоянии. Количественной мерой раздробленности дисперсной системы служит либо линейный размер частиц  $a$  (для сферических частиц – диаметр  $d$ ), либо обратная ему величина  $D = 1/a$ , называемая *дисперсностью*, либо, наконец, *удельная поверхность*  $s_{\text{уд}}$ , то есть межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы. К коллоидным объектам относятся частицы, величина  $a$  которых лежит в пределах  $10^{-7}$ - $10^{-9}$  м (100-1 нм). К поверхностным явлениям относятся процессы, происходящие на границе раздела фаз, в межфазном поверхностном слое и возникающие в результате взаимодействия сопряженных фаз. Поверхностные явления сильнее всего проявляются в телах с высокоразвитой поверхностью (раздробленных телах), которая придает им новые важные свойства.

В начале XX века было установлено, что любое вещество может быть получено в виде коллоидного раствора или коллоида (от греч. "колла" – клей) и, следовательно, правильнее говорить не о коллоидном веществе, а о *коллоидном состоянии вещества*, определяемом только размером частиц вещества, степенью его дисперсности. Так, хлористый натрий в воде дает истинный раствор, а в бензоле или эфире – коллоидный. Это особое состояние вещества существует лишь до тех пор, пока в системе имеется граница раздела фаз. Граница раздела фаз может быть лишь в гетерогенной системе, как минимум – в двухфазной. Таким образом, *гетерогенность* и *дисперсность* – два основных признака коллоидного состояния вещества. Измельченное тело образует *дисперсную фазу*, а непрерывная (сплошная) среда, в которой распределена дисперсная фаза, называется *дисперсионной средой*.

Большинство реальных систем существует в коллоидном состоянии. Многие минералы представляют собой дисперсии твердых, а иногда жидких и газообразных частиц в твердой дисперсионной среде. Речная вода содержит минеральные и органические вещества в виде частиц различной дисперсности. Почва представляет собой дисперсию различных минералов и органических веществ растительного и животного происхожде-

ния. Находящиеся в атмосфере облака, пыль и дым также образуют дисперсные системы, равно как и капилляры, и узкие поры. К дисперсным системам относятся нефть, лаки, краски, моющие средства, полимеры, бумага, ткани, молоко, масло и т. д. Наконец, тело человека содержит гели и растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), а кровь представляет собой коллоидный раствор, содержащий макромолекулы и капли эмульсий. Согласно крылатому определению И.И. Жукова, человек – "ходячий коллоид".

Коллоидные растворы обладают рядом характерных свойств:

1) они рассеивают свет, иначе говоря, опалесцируют.\* В частности, наблюдается "эффект Тиндаля", который можно наблюдать в следующем опыте: яркий свет от сильной лампы фокусируют посредством конденсорной линзы на кювету с раствором. При наблюдении сбоку чистая жидкость или молекулярные растворы представляются оптически "пустыми", тогда как в случае коллоидного раствора виден ярко светящийся конус, что указывает на присутствие дисперсных частиц, рассеивающих свет;

2) подобно истинным растворам они проходят без изменений через обычные фильтры, однако на ультрафильтрах (мембранах с избирательной проницаемостью) коллоидно растворенное вещество задерживается;

3) для них характерны весьма низкие значения коллигативных свойств, зависящих от числа растворенных частиц в объеме раствора (понижение давления пара растворителя над раствором, осмотическое давление, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора);

4) диффузия коллоидных частиц протекает медленнее, чем в истинных растворах;

5) при электролизе практически вся масса коллоидно растворенного вещества скапливается у одного из электродов;

6) при длительном стоянии коллоидные растворы обычно устойчивы, но могут быть осаждены в центробежном поле (в центрифуге) либо действием очень малых количеств электролитов.

## 5.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Существуют несколько способов классификации дисперсных систем по различным признакам, основные из них:

- 1) по агрегатному состоянию фаз;
- 2) по степени дисперсности;

---

\* Опалесценция (от лат. *opalis* – название минерала молочно-голубоватого или желтовато-белого цвета; лат. суффикс *escentia* означает слабое действие) – явление рассеяния света мутной средой, обусловленное ее оптической неоднородностью

- 3) по форме частиц;
- 4) по степени структурированности;
- 5) по энергии взаимодействия фаз (для систем с жидкой дисперсионной средой).

### 5.2.1. Классификация по агрегатному состоянию фаз

Данная классификация дисперсной системы проводится по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Например, если твердое тело диспергировано в жидкости, то такую систему обозначают: Т/Ж. Эта классификация представлена в таблице 5.1.

Эмульсии (Ж/Ж) делят на *прямые*, типа масло/вода (м/в), и *обратные*, типа вода/масло (в/м). В коллоидной химии "масло" обозначает любую органическую жидкость, практически не смешивающуюся с водой или мало растворимую в воде.

Термин "золь" происходит от латинского solutio – "раствор", однако используется для обозначения только коллоидных растворов. Различают *гидрозоли* (растворитель – вода) и *органозоли* (растворитель – органическое соединение).

Таблица 5.1

Классификация по агрегатному состоянию фаз

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение	Тип системы	Примеры
Твердая	Жидкая	Т/Ж	Суспензии, золи	Взвеси в природных водах, золи металлов, пасты, ил, бактерии
Жидкая	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии	Сырая нефть, молоко, кремы, латексы
Газообразная	Жидкая	Г/Ж	Газовые эмульсии, пены	Мыльная пена, противопожарные пены
Твердая	Газообразная	Т/Г	Аэрозоли	Пыли, дымы, порошки
Жидкая	Газообразная	Ж/Г	Аэрозоли	Туманы, тучи, облака
Газообразная	Газообразная	Г/Г	Системы с флуктуациями плотности	Атмосфера Земли
Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые коллоидные системы	Минералы, бетон, сталь, чугун, самоцветы
Жидкая	Твердая	Ж/Т	Пористые тела, капиллярные системы, гели	Адсорбенты, почвы, влажные грунты
Газообразная	Твердая	Г/Т	Пористые и капиллярные системы,	Пемза, силикагель, активированный

			ксерогели	уголь
--	--	--	-----------	-------

### 5.2.2. Классификация по степени дисперсности

В зависимости от размера частиц или пор различают грубодисперсные и высокодисперсные системы. Считается, что при размерах частиц дисперсной фазы от  $10^{-4}$  до  $10^{-6}$  м системы являются *грубодисперсными*, при размерах частиц от  $10^{-6}$  до  $10^{-9}$  м – *высокодисперсными*, системы с размерами частиц меньше  $10^{-9}$  м являются *молекулярными или истинными растворами*.

Существует и другая классификация дисперсных систем:

- грубодисперсные: частицы размером более  $10^{-5}$  м;
- микрогетерогенные: частицы размером от  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  м;
- ультрамикрогетерогенные ("истинно коллоидные") от  $10^{-7}$  до  $10^{-9}$  м.

Кроме того, все дисперсные системы можно разделить на *монодисперсные* (частицы дисперсной фазы имеют одинаковый размер) и *полидисперсные* (частицы имеют различные размеры).

В качестве примера в таблице 5.2 даны некоторые дисперсные системы с указанием степени дисперсности,  $D$  ( $\text{м}^{-1}$ ), выраженной в логарифмической шкале.

Таблица 5.2

*Примеры систем с различной степенью дисперсности*

Дисперсная система	$\lg D$
Порошок какао	3.7–4.0
Песчаные грунты	< 4.3
Эритроциты крови человека	5.2
Порошок титановых белил	6.3
Водяной туман	6.3
Гидрозоль золота (синий)	7.3
Дым (древесный уголь)	7.5
Гидрозоль золота (красный)	7.7
Вирус ящура	8.0
Тонкие поры угля	8–9

### 5.2.3. Классификация по форме частиц

Для одних систем характерны кубические частицы дисперсной фазы, для других – сферические. Такие частицы относят к *изометрическим*. Существуют даже коллоидные частицы, напоминающие "морскую звезду".

Форма частиц может изменяться при старении дисперсной системы и зависит от способа ее получения.

Одномерно- и двумернопротяженные системы, так называемые фибриллярные (волоконистые) и пленочные (ламинарные), содержат частицы *анизометрической* формы. Такие объекты достаточно широко распространены в живой природе, например мембраны клеток, нервы, мышцы.

#### **5.2.4. Классификация по степени структурированности**

Все дисперсные системы можно разделить на *бесструктурные* и *структурированные*.

*Бесструктурные системы* – это дисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом в одну сплошную сетку и способны независимо перемещаться под действием силы тяжести и теплового движения в дисперсионной среде. Поэтому они называются также *свободнодисперсными*. Таковыми являются, например, золи, разбавленные эмульсии и суспензии, аэрозоли.

*Структурированные системы* – это дисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил и совершают лишь колебательные движения. В результате образуется сплошная пространственная сетка-матрица или своеобразный каркас. К структурированным дисперсным системам относятся почвы, спрессованные порошки, капиллярные тела. При достаточно прочной пространственной сетке структурированные дисперсные системы приобретают ряд свойств твердых тел, независимо от агрегатного состояния дисперсионной среды и дисперсной фазы в отдельности. Так возникают гели (от лат. *gelo* – застываю) – дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, в которых частицы дисперсной фазы образуют пространственную структурную сетку. В высококонцентрированных дисперсных системах между частицами дисперсной фазы возникает либо непосредственный контакт, либо через прослойку растворителя, поэтому к структурированным системам также относятся высококонцентрированные эмульсии и суспензии (пасты).

#### **5.2.5. Классификация по энергии взаимодействия фаз**

Если дисперсионная среда – жидкая, то возможно деление дисперсных систем по характеру взаимодействия фаз на *лиофильные* и *лиофобные*. Если дисперсионной средой является вода, то говорят о *гидрофильных* и *гидрофобных* системах.

К *лиофильным* относятся термодинамически устойчивые, находящиеся в состоянии термодинамического равновесия дисперсные системы.



Следовательно, диспергирование в данной жидкой среде есть процесс самопроизвольный, энергетически выгодный ( $\Delta G_{\text{диспергирования}} < 0$ ). В таком случае процесс образования дисперсной системы должен быть обратимым. К этим системам относятся мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ, микроэмульсии. Другую группу лиофильных систем составляют растворы ВМС в хорошо сольватирующих их растворителях – так называемые молекулярные коллоиды. Примером могут служить водные растворы природных ВМС: желатины и других белков, ДНК и РНК.

*Леофобные* дисперсные системы – термодинамически неустойчивые. В этих системах гидратация (в общем случае – сольватация) энергетически не настолько выгодна, чтобы компенсировать затраты на возникновение поверхности раздела. Поэтому такие системы самопроизвольно не образуются ( $\Delta G_{\text{диспергирования}} > 0$ ). Изменения, происходящие в леофобных системах, как правило, необратимы. К типичным леофобным системам относятся гидрозолы металлов, их малорастворимых солей и др. (Pt, Cu, Au, Ag, Hg, AgI, ZnS, CdS, HgS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, S, Se).

### 5.3. ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Размеры частиц в дисперсных системах являются промежуточными между обычными гетерогенными системами и истинными растворами. Получить коллоидные системы можно двумя основными путями: диспергированием более крупных частиц или конденсацией отдельных молекул истинного раствора. Поэтому все способы получения дисперсных систем делятся на две основные группы: *диспергационные* и *конденсационные*.

#### 5.3.1. Диспергационные способы

Для получения коллоидных систем диспергированием необходимо затратить внешнюю механическую энергию на преодоление межмолекулярных сил и увеличение свободной поверхностной энергии вещества. Технически это осуществляется дроблением, измельчением, растиранием на дробилках, жерновах, шаровых мельницах и др. Раздробление до  $1 \cdot 10^{-7}$  м достигается в специальных коллоидных мельницах, в которых диспергируемое вещество находится в узком зазоре между быстро вращающимся ротором (10-20 тыс. об/мин) и неподвижным корпусом; для этих целей также используют ультразвук. Диспергирование обычно ведут, добавляя стабилизирующие вещества, препятствующие слипанию раздробленных частиц.

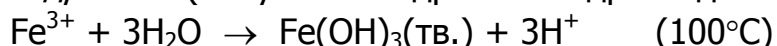
### 5.3.2. Конденсационные способы

Методы, основанные на образовании частиц в результате кристаллизации или конденсации, называют *конденсационными*. Конденсационные методы позволяют получать дисперсные системы из гомогенных сред. Появление новой фазы происходит при пересыщении среды. Пересыщение, то есть создание концентраций, превышающих равновесные, можно вызвать проведением химической реакции или физического процесса. В зависимости от этого различают *химические* и *физические* конденсационные методы.

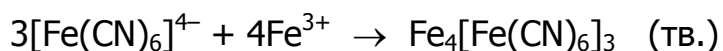
В случае *химической конденсации* новая фаза возникает при протекании реакций, приводящих к образованию нерастворимых в данной среде веществ. Это могут быть реакции восстановления, окисления, обмена, гидролиза. При конденсационном образовании дисперсных систем вначале происходит образование зародышей твердой фазы, а затем – рост этих зародышей. Для возникновения дисперсной системы необходимо, чтобы скорость образования зародышей превосходила скорость их роста.

Рассмотрим на конкретных примерах основные типы применяемых химических реакций.

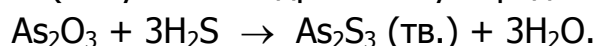
1) *Реакции гидролиза* (получение гидрозоля гидроксида железа)



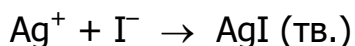
2) *Реакции образования нерастворимых комплексов* (получение гидрозоля берлинской лазури)



3) *Реакции обмена* (получение гидрозоля сульфида мышьяка)



4) *Реакции образования малорастворимых солей* (получение гидрозоля иодида серебра)



5) *Редокс-реакции*. Наиболее разнообразны способы химической конденсации, основанные на процессах окисления-восстановления. Получение гидрозоля серы



Восстановлением селенистой кислоты гидразином можно получить гидрозоль селена



Гидрозоль золота получают восстановлением аурата калия формальдегидом



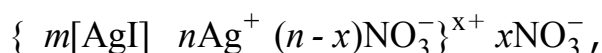
Все приведенные выше реакции применимы не только для получения высокодисперсных систем, но и макрокристаллических осадков. Таким

образом, системы с различной степенью дисперсности могут быть получены в зависимости от условий проведения реакции.

Другой конденсационный способ получения дисперсных систем – *физическая конденсация*, которая может быть проведена методом замены растворителя. Берут вещество, практически нерастворимое в воде, и готовят достаточно концентрированный или даже насыщенный истинный его раствор в этиловом спирте (иногда в ацетоне). Несколько капель такого раствора вносят в гораздо больший (50-100 мл) объем воды. В результате во многих случаях образуется гидрозоль. Таким путем можно получить гидрозоль фосфора, серы, селена, канифоли, парафина, холестерина и т. д. В газовой среде конденсацией паров различных веществ получают аэрозоли. Совместной конденсацией веществ, нерастворимых друг в друге, можно получать золи. В частности, так получают золи некоторых металлов в органических растворителях.

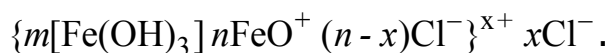
#### 5.4. СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

Рассмотрим строение типичной мицеллы лиофобного коллоида. Основной мицеллы (рис. 5.1) является *электронейтральный агрегат* нерастворимого вещества, состоящий, как правило, из нескольких сотен или тысяч атомов и имеющий кристаллическое строение. На поверхности агрегата адсорбируются *потенциалопределяющие ионы* (ПОИ). Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет *ядро* коллоидной частицы. Далее находится адсорбционный слой ионов, заряженных противоположно потенциалопределяющим ионам – *плотный слой противоионов*, частично нейтрализующих заряд ядра. Ядро коллоидной частицы вместе с адсорбционным слоем противоионов называется *гранулой*. Далее следует *диффузный слой противоионов*, имеющий размытое пространственное строение. Мицелла в целом электронейтральна. Когда говорят о заряде коллоидных частиц, то имеют в виду заряд гранулы. Тип противоионов и потенциалопределяющих ионов зависит от условий получения данного золя: от состава исходных растворов, от порядка сливания, от наличия стабилизаторов и др. Например, если золь AgI, получен сливанием растворов нитрата серебра и хлорида калия в условиях избытка ионов Ag<sup>+</sup>, строение мицеллы будет таким:



в случае же избытка иодид ионов – таким, как указано на рис. 5.1. Для лиофобных золей  $n$  примерно на порядок меньше, чем  $m$ .

Строение мицелл типичных гидрозолей дано ниже. Гидрозоль гидроксида железа (III), полученный гидролизом FeCl<sub>3</sub>, имеет мецеллы состава



В зависимости от условий приготовления золь гранулы мицелл могут быть заряжены как отрицательно, так и положительно, например, для гидрозоля берлинской лазури:



или

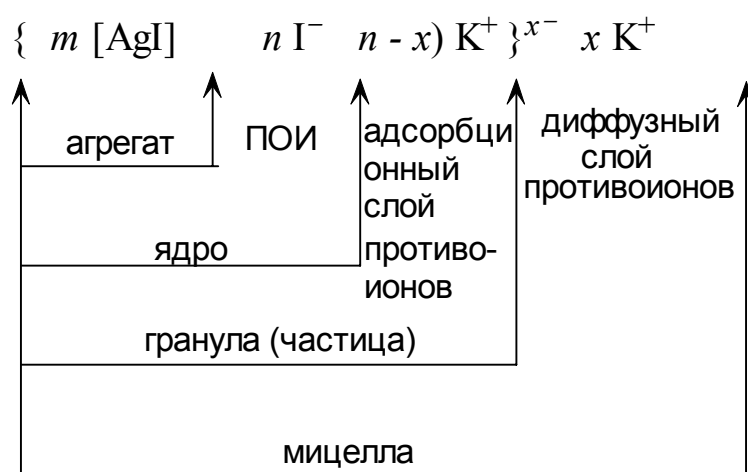
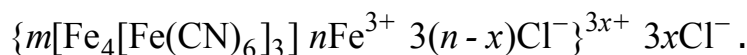


Рис. 5.1. Строение мицеллы гидрозоля иодида серебра.

## 5.5. ОЧИСТКА ЗОЛЕЙ И РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Золи и растворы ВМС могут содержать в виде примесей низкомолекулярные соединения. Их удаляют следующими методами:

- 1) диализом;
- 2) ультрафильтрацией;
- 3) микрофильтрацией;
- 4) электродиализом;
- 5) комбинированными методами очистки.

### 5.5.1. Диализ

Очищаемый золь, или раствор ВМС, заливают в сосуд, дном которого служит мембрана, задерживающая коллоидные частицы или макромолекулы и пропускающая молекулы растворителя и низкомолекулярные примеси. Внешней средой, контактирующей с мембраной, является растворитель. Низкомолекулярные примеси, концентрация которых в золе или макромолекулярном растворе выше, переходят сквозь мембрану во внешнюю среду (диализат). Очистка идет до тех пор, пока концентрации при-

месей в золе и диализате не станут близкими по величине. Если обновлять растворитель, то можно практически полностью избавиться от примесей. Такое использование диализа целесообразно, когда цель очистки – удаление всех низкомолекулярных веществ, проходящих сквозь мембрану. Однако в ряде случаев задача может оказаться сложнее – необходимо освободиться только от определенной части низкомолекулярных соединений в системе. Тогда в качестве внешней среды применяют раствор тех веществ, которые необходимо сохранить в системе. Именно такая задача ставится при очистке крови от низкомолекулярных шлаков и токсинов (солей, мочевины и т.п.). Если удалять подряд все низкомолекулярные компоненты крови, то начинается разрушение клеток, что, в свою очередь, может привести к гибели организма.

Применение диализа многообразно. Весьма эффективно его использование для удаления токсических веществ из крови. Сконструированный для этой цели аппарат был назван искусственной почкой. Гемодиализ – диализ крови, осуществляемый для удаления токсинов, образующихся при нарушениях функций организма или при отравлениях. В настоящее время это наиболее значительная область применения такого метода очистки.

### **5.5.2. Ультрафильтрация**

Ультрафильтрация – метод очистки коллоидных систем путем продавливания дисперсионной среды вместе с низкомолекулярными примесями через ультрафильтры. Ультрафильтрами служат мембраны того же типа, что и для диализа. В мешочек из ультрафильтра наливают очищаемый золь или раствор высокомолекулярного вещества. К золю прилагают давление, избыточное по сравнению с атмосферным. Дисперсионную среду обновляют, добавляя к золю чистый растворитель.

Ультрафильтрация используется не только для удаления низкомолекулярных компонентов смеси, но и для концентрирования систем и разделения веществ с различной молекулярной массой. Этим методом очищают сточные воды, отделяют культуральные жидкости от продуктов микробиологического синтеза, концентрируют биологически активные вещества: белки, ферменты, антибиотики и т.д.

В последние годы ультрафильтрация наряду с диализом получила распространение в клинике для обработки крови. Этот метод применяется для выведения из организма токсических веществ и, если это необходимо, для удаления избытка жидкости.

### 5.5.3. Микрофльтрация

Микрофльтрацией называется отделение с помощью фильтров микрочастиц размером от 0.1 до 10 мкм. Микропористые фильтры изготовляют из неорганических веществ и полимеров.

Появление полимерных микропористых фильтров, устойчивых к стерилизации, позволило решить важную для клинической практики задачу – разработать метод фильтрационного отделения клеточных частиц крови от плазмы. Как известно, клетки крови обладают высокой эластичностью и способны глубоко проникать в поры фильтра, закупоривая их. Для предотвращения забивания пор вдоль поверхности создается поток жидкости. Свойство клеток проходить через поры, меньшие их диаметра, используется для изучения механических свойств эритроцитов.

### 5.5.4. Электродиализ

Очистку от электролитов можно значительно ускорить действием приложенной разности потенциалов (электромиграцией). Такой метод очистки называется *электродиализом*. Его используют для очистки различных биологических объектов (растворы белков, сыворотка крови и пр.).

### 5.5.5. Комбинированные методы очистки

Помимо индивидуальных методов очистки – ультрафльтрации и электродиализа – известна их комбинация: *электроультрафльтрация*, применяемая для очистки и разделения белков.

Очистить и одновременно повысить концентрацию золь или раствора высокомолекулярного соединения можно с помощью метода, называемого *электродекантацией*. Электродекантация происходит при работе электродиализатора без перемешивания.

## ГЛАВА 6. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

### 6.1. ИЗБЫТОЧНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Основные и наиболее характерные свойства коллоидных систем обусловлены особым состоянием вещества на границах раздела фаз. Состояние, в котором находится вещество вблизи межфазной границы, отличается от его состояния в глубине фазы. Молекулы вещества, расположенные в непосредственной близости от поверхности раздела фаз, одновременно взаимодействуют с молекулами, находящимися в разных фазах. Поскольку силы межмолекулярного взаимодействия определяются видом взаимодействующих молекул и расстоянием между ними, то равнодействующая этих сил внутри однородной фазы равна нулю, тогда как для молекул, находящихся в поверхностном слое, – нет. Рассмотрим поверхность раздела вода-

воздух (рис. 6.1). Так как плотность газа значительно ниже плотности жидкости, то и интенсивность межмолекулярного взаимодействия на границе раздела будет слабее. Вследствие этого равнодействующая межмолекулярных сил будет

направлена внутрь жидкости и молекулы поверхностного слоя будут втягиваться в глубину жидкой фазы, при этом можно говорить, что система обладает избыточной поверхностной энергией и стремится к уменьшению площади межфазной поверхности. Силу, действующую на единицу длины контура поверхности раздела и направленную по касательной к поверхности, называют *поверхностным натяжением*,  $F = \sigma \cdot l$ . При создании новой поверхности раздела с площадью  $s$  необходимо затратить работу против сил межмолекулярного взаимодействия, поэтому поверхностное натяжение можно определить и как величину, равную работе создания единицы поверхности,  $A = \sigma \cdot s$ . Таким образом\*, уравнение для внутренней энергии системы и других термодинамических потенциалов необходимо дополнить слагаемым, учитывающим избыточную поверхностную

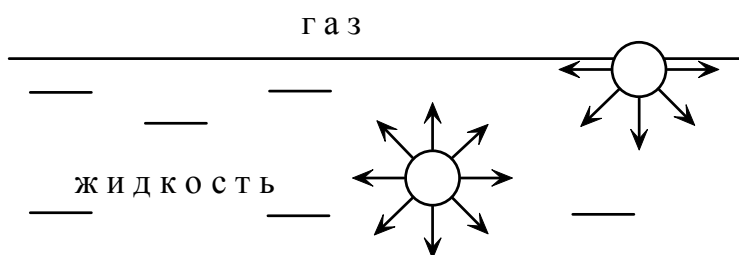


Рис. 6.1. Межмолекулярные взаимодействия внутри жидкой фазы и на границе раздела с газом (стрелками показано направление силы притяжения отдельных молекул).

\* Для систем с большой удельной поверхностью

энергию. С учетом поверхностной энергии выражение для внутренней энергии каждой фазы в гетерогенной системе будет иметь вид:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i + \sigma ds. \quad (6.1)$$

Тогда поверхностное натяжение можно определить как частную производную от внутренней энергии фазы по площади межфазной поверхности при постоянстве энтропии, объема и числа молей компонентов. Аналогичные выражения можно записать и для других термодинамических потенциалов. Так как приращения термодинамических потенциалов являются полными дифференциалами, то поверхностное натяжение можно представить как частную производную потенциала по площади межфазной поверхности, то есть как изменение термодинамического потенциала фазы при образовании единицы поверхности при постоянстве числа молей компонентов и естественных переменных потенциала:

$$\sigma = \left( \frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S,V,n_i} = \left( \frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S,p,n_i} = \left( \frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T,V,n_i} = \left( \frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T,p,n_i}. \quad (6.2)$$

Единицы измерения поверхностного натяжения в системе СИ  $[\sigma] = \text{Дж/м}^2 = \text{Н/м}$ , что соответствует определению этой величины как энергии образования единицы поверхности или как силы, действующей на единицу длины.

При термодинамическом описании поверхностных явлений используют два метода:

1) *Метод избыточных величин Гиббса*. По этому методу принимается, что поверхностный слой – это неоднородный тонкий слой, разделяющий объемные фазы и обладающий конечной толщиной и объемом, а объемные фазы рассматриваются как однородные вплоть до границы раздела. Такая система отличается от реальной тем, что в ней свойства системы в области поверхности раздела изменяются скачкообразно, тогда как в реальной системе наблюдается некоторая сглаженность перехода от одной фазы к другой. В качестве параметра, характеризующего свойство поверхностного слоя, рассматривают разность свойств такой идеализированной и реальной систем, называемую избыточной термодинамической величиной; при отнесении ее к площади поверхности раздела получают удельную поверхностную величину. Например, энергия Гиббса двухфазной системы, изображенной на рис. 6.2 равна сумме энергий Гиббса однородных объемных фаз ( $G_1$  и  $G_2$ ) и энергии Гиббса поверхностного слоя, расположенного между точками  $x_1$  и  $x_2$ . В идеализированной системе фазы будут однородными вплоть до разделяющей плоскости, проходящей через точку  $x$ . Избыточная поверхностная энергия Гиббса системы определяется разностью



$$G^s = G_{реал} - G_{ид} = \sigma s, \quad \sigma = G^s / s \quad (6.3)$$

откуда следует, что поверхностное натяжение является удельной поверхностной энергией Гиббса. Очевидно, что значение избыточной величины зависит от положения поверхности раздела, например при проведении разделяющей плоскости через точку  $x_1$  избыточная поверхностная величина будет положительной, через точку  $x_2$  – отрицательной. Это вносит определенные трудности при использовании данного метода.

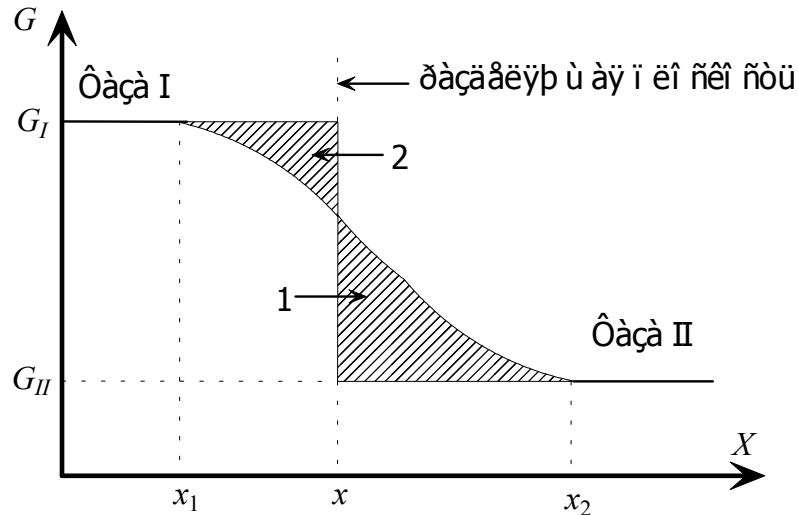


Рис. 6.2. Метод избыточных величин Гиббса. Избыточная поверхностная энергия Гиббса системы равна разности площадей заштрихованных областей  $s_1 - s_2$ .

2) *Метод слоя конечной толщины.*\* В этом методе оперируют не избыточными, а полными значениями параметров поверхностного слоя. Принимается, что поверхностный слой характеризуется энергией ( $G_{сл}$ ), состоящей из поверхностной энергии ( $\sigma \cdot s$ ) и объемной ( $G_{сл}^V$ ), имеющей те же свойства, что и объемные фазы. Границы объемных фаз соответствуют началу появления неоднородности, при этом энергия Гиббса системы равна:

$$G_{сл} = G'_1 + G'_2 + G_{сл}^V + \sigma \cdot s, \quad (6.4)$$

где  $G'_1$  и  $G'_2$  – энергии Гиббса фаз до начала поверхностного слоя. В этом уравнении все величины имеют реальный физический смысл, однако, для расчетов необходимо знание толщины поверхностного слоя, что сильно

\* Это название вряд ли корректно, поскольку и в методе избыточных величин Гиббса поверхностный слой представляется имеющим конечную толщину.

затрудняет использование этого метода. Поэтому на практике чаще используют метод избыточных величин Гиббса.

## 6.2. ДИСПЕРСНОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕЛ

Вследствие наличия избыточной поверхностной энергии в дисперсных системах с заметной кривизной поверхности возникает избыточное внутреннее давление. Силу, его вызывающую, можно представить как равнодействующую сил поверхностного натяжения, сходящихся в некоторой точке  $O$ , и направленную перпендикулярно поверхности в центр кривизны (рис. 6.3). Эта сила, относенная к единице площади, и является дополнительным внутренним давлением (капиллярным давлением или давлением Лапласа), обозначаемым  $\Delta p$ . Очевидно, что над плоской поверхностью  $\Delta p = 0$ . В результате действия этой силы происходит как бы сжатие тела, что приводит к изменению объема фазы и площади межфазной поверхности в системе. За счет уменьшения поверхностной энергии совершается работа по изменению объема тела ( $dV$ ), равная  $\Delta p dV$ . Изменение энергии Гельмгольца в таком процессе равно

$$dF = -SdT - \Delta p dV + \sigma ds. \quad (6.5)$$

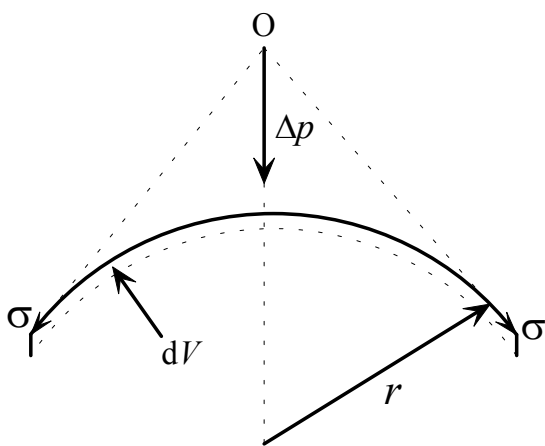


Рис. 6.3. Влияние кривизны поверхности на внутреннее давление жидкости.

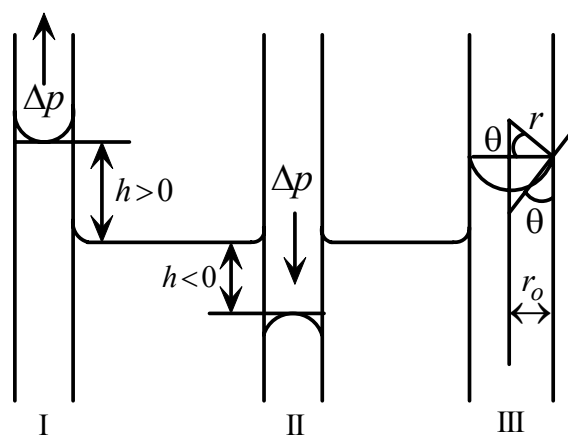


Рис. 6.4. Капиллярные явления.

В изотермических условиях состояние равновесия отвечает значению  $dF = 0$  и, следовательно,

$$\Delta p = \sigma \cdot \frac{ds}{dV}. \quad (6.6)$$

Для сферических частиц кривизна поверхности равна

$$\frac{ds}{dV} = \pm \frac{2}{r}, \quad (6.7)$$

поэтому для них

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r}. \quad (6.8)$$

Значит, при выпуклой поверхности (положительная кривизна)  $\Delta p > 0$  и при вогнутой поверхности (отрицательная кривизна)  $\Delta p < 0$ .

Одним из важнейших следствий существования избыточного давления является поднятие (или опускание) жидкости в капилляре. На рис. 6.4 изображены капилляр, стенки которого смачиваются жидкостью в которую он погружен (I), и капилляр с несмачиваемыми стенками (II). В первом капилляре жидкость имеет отрицательную кривизну поверхности и возникающее избыточное давление, направленное вверх, поднимает жидкость, при отрицательной кривизне поверхности жидкости – капилляр (II) – уровень жидкости в капилляре опускается. В момент равновесия лапласовское давление равно гидростатическому давлению высоты столба жидкости (с учетом силы Архимеда)

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r} = (\rho - \rho_o)gh, \quad \Delta p = \frac{f_{\text{мяжс}}}{s} = \frac{mg}{s} = \frac{sh\rho g}{s} = h\rho g \quad (6.9)$$

где  $\rho$  и  $\rho_o$  – плотности жидкости и газовой фазы, соответственно,  $g$  – ускорение свободного падения,  $r$  – радиус мениска. С учетом угла смачивания  $\theta$  (рис. 6.4, капилляр (III)), получаем  $r_o = r \cdot \cos \theta$ , где  $r_o$  – радиус капилляра, откуда следует формула Жюрена

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_o(\rho - \rho_o)g}, \quad (6.10)$$

связывающая высоту поднятия жидкости в капилляре с его радиусом и поверхностным натяжением. В случае полного смачивания и, пренебрегая плотностью газа по сравнению с плотностью жидкости, получаем уравнение, часто используемое в практической работе

$$h = \frac{2\sigma}{r_o\rho g}, \quad (6.11)$$

Дисперсность тела влияет на химическую активность вещества. Реакционная способность вещества определяется его химическим потенциалом, то есть молярным значением энергии Гиббса

$$dG = -SdT + V_M dp. \quad (6.12)$$

При постоянной температуре разность между давлением внутри фазы с искривленной поверхностью и давлением внутри фазы с плоской поверхностью (давление Лапласа) определяет избыточную энергию Гиббса системы, обусловленную кривизной поверхности

$$\Delta G_{изб}^{жс} = V_M \Delta p = \pm \frac{2\sigma V_M}{r} \quad (\text{в жидкой фазе}). \quad (6.13)$$

Так как для газовой фазы  $G = G^o + RT \ln p$ , то  $\Delta G_{изб}^g = RT \ln \frac{p}{p^o}$ , где  $p$  и  $p^o$  – давление паров жидкости над искривленной и плоской поверхностями, соответственно. Уравнение Кельвина следует из равенства  $\Delta G_{изб}^{жс} = \Delta G_{изб}^g$

$$\ln \frac{p}{p^o} = \pm \frac{2\sigma V_M}{RT r}. \quad (6.14)$$

Таким образом, при положительной кривизне поверхности давление насыщенного пара над искривленной поверхностью будет больше, а при отрицательной кривизне – меньше, чем над плоской поверхностью. Это приводит к тому, что химический потенциал, а следовательно и реакционная способность вещества, будут увеличиваться с ростом его дисперсности. Полученное уравнение дает объяснение явлению, называемому *изотермической перегонкой*: жидкость, находящаяся в мелких каплях, испаряется, а в крупных (или на плоскости) – конденсируется. Эти же причины обуславливают и другое явление, называемое капиллярной конденсацией: в узких капиллярах, при хорошем смачивании жидкость имеет вогнутый мениск и конденсация происходит при меньшем давлении, чем на ровной поверхности. Подобную природу имеет и зависимость растворимости от дисперсности частиц. Соотношение растворимости  $L_1$  частиц с радиусом  $r_1$  и растворимости  $L_2$  частиц с радиусом  $r_2$  описывается уравнением

$$\ln \frac{L_1}{L_2} = \frac{2\sigma V_M}{RT} \cdot \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right). \quad (6.15)$$

Вследствие этого частицы с большим радиусом растворяются, с меньшим – увеличиваются в размерах. Происходит так называемое "*старение*" осадков.

### 6.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Экспериментально поверхностное натяжение можно определять только в условиях обратимого изменения площади поверхности раздела фаз, то есть при достаточной подвижности этой поверхности, например, на границах жидкость – газ или жидкость – жидкость при не слишком высокой вязкости жидкостей. Поверхностное натяжение твердых тел определяется, как правило, косвенными методами.

Методы измерения поверхностного натяжения делятся на статические, полустатические и динамические. В статических методах граница раздела жидкость-газ в ходе измерений неподвижна (метод висячей капли, сидячего пузырька и капиллярного поднятия жидкости). В динамических методах граница раздела движется; для реализации этих методов необходимо достаточно сложное аппаратное обеспечение.

Наиболее распространенными методами, в которых граница раздела фаз образуется в ходе измерений, являются полустатические методы. К ним относятся методы отрыва пластинки (метод Вильгельми) и отрыва кольца, сталагмометрический метод, а также метод максимального давления в пузырьке газа (метод Ребиндера).

1) *Сталагмометрический метод (метод счета капель)* основан на том, что в момент отрыва капли от конца вертикальной трубки вес капли  $q$  равен силе поверхностного натяжения  $F$ , которая действует вдоль окружности шейки капли, равной  $2\pi r_o$ , где  $r_o$  – радиус капилляра

$$F = q = 2\pi r_o \sigma . \quad (6.16)$$

Для измерения веса капли используют сталагмометр, представляющий собой трубку с расширением в средней части и оканчивающуюся капилляром. При вытекании жидкости из сталагмометра определяют количество образующихся капель  $n$ . При известном объеме расширенной части сталагмометра вес капли равен

$$q = \frac{V\rho g}{n} = 2\pi r_o \sigma , \quad (6.17)$$

откуда

$$\sigma = \frac{V\rho g}{2\pi r_o n} , \quad (6.18)$$

где  $\rho$  – плотность жидкости,  $g$  – ускорение свободного падения.

Обычно для определения используют стандартную жидкость с известным поверхностным натяжением  $\sigma_{cm}$ . Тогда

$$\sigma = \sigma_{cm} \frac{\rho}{\rho_{cm}} \frac{n_{cm}}{n} . \quad (6.19)$$

2) При определении поверхностного натяжения *методом капиллярного поднятия* используют капилляр диаметром 0.2-0.3 мм, который погружают в сосуд с исследуемой жидкостью. Поверхностное натяжение рассчитывают по высоте поднятия жидкости в капилляре:

$$\sigma = \frac{hr_o\rho g}{2} . \quad (6.20)$$

При использовании стандартной жидкости расчет ведут по уравнению

$$\sigma = \sigma_{cm} \frac{h\rho}{h_{cm}\rho_{cm}}. \quad (6.21)$$

3) В методе максимального давления в пузырьке (метод Ребиндера) поверхностное натяжение определяется по величине давления, при котором происходит отрыв пузырька воздуха, выдуваемого через капилляр с радиусом  $r_o$ . В момент отрыва пузырька давление воздуха в капилляре  $p$  становится равным сумме давлений столба жидкости, определяемого глубиной погружения капилляра  $h$ , и капиллярного давления

$$p = (\rho_{жидк} - \rho_{газ})gh + \frac{2\sigma}{r_o}. \quad (6.22)$$

При незначительной глубине погружения капилляра (при касании) первым слагаемым можно пренебречь. Тогда

$$\sigma = \frac{pr_o}{2}, \quad (6.23)$$

а при использовании стандартной жидкости

$$\sigma = \sigma_{cm} \frac{p}{p_{cm}}. \quad (6.24)$$

---

## ГЛАВА 7. АДСОРБЦИЯ

### 7.1. АДСОРБЦИЯ: ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ.

#### АДСОРБЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ ГИББСА

Снижение избыточной поверхностной энергии дисперсных систем, равной  $\sigma \cdot s$ , может происходить как за счет уменьшения площади поверхности раздела фаз, так и за счет уменьшения поверхностного натяжения. Последнее явление часто наблюдается в растворах. По зависимости поверхностного натяжения от концентрации растворенного вещества водные растворы можно разделить на две группы:

1) растворы, в которых поверхностное натяжение несколько выше, чем у чистого растворителя, сюда относятся растворы многих неорганических веществ (щелочей, кислот, солей);

2) растворы, поверхностное натяжение которых значительно ниже, чем чистого растворителя, это растворы органических веществ (мыл, спиртов, кислот), молекулы которых дифильны, то есть содержат гидрофобный углеводородный радикал и гидрофильную группу:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{SCN}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{Na}$  и др.

Вещества, относящиеся к первой группе, называют *поверхностно-инактивными* (ПИВ), ко второй – *поверхностно-активными* (ПАВ). Изменение поверхностного натяжения в растворах происходит за счет *адсорбции* – явления изменения концентрации вещества в поверхностном слое раствора по сравнению с объемной фазой. При этом адсорбирующееся на поверхности растворенное вещество или газ называют *адсорбтивом*, вещество, которое их адсорбирует – *адсорбентом*, а адсорбированное вещество – *адсорбатом*. Процесс, обратный адсорбции, называется *десорбцией*. При равенстве скоростей адсорбции и десорбции наступает состояние адсорбционного равновесия. В зависимости от природы сил, вызывающих адсорбцию различают, *хемосорбцию* и *физическую адсорбцию*. *Хемосорбция* представляет собой двумерную химическую реакцию, не выходящую за пределы поверхностного слоя. Продукты хемосорбции образуют поверхностную пленку, препятствующую дальнейшему протеканию реакции. *Физическая адсорбция* обусловлена действием сил Ван-дер-Ваальса и водородными связями. Силы Ван-дер-Ваальса включают три вида взаимодействия:

1) дисперсионный эффект (действие сил Лондона), обусловленный флуктуациями электронной плотности в атомах и молекулах;

2) ориентационный эффект (действие сил Кeesома), обусловленный наличием у молекул постоянного дипольного момента;

3) индукционный эффект (действие сил Дебая), обусловленный наличием у молекул наведенного дипольного момента.

Наряду с адсорбцией, представляющей типичный поверхностный процесс, в системе может происходить и *абсорбция* – поглощение газа или пара всем объемом тела, например поглощение водорода палладием, которая не является коллоидно-химическим процессом.

С точки зрения метода избыточных величин Гиббса, количественно адсорбция может быть представлена как количество компонента раствора ( $N_i^s$ ), которое нужно добавить к идеальной системе, не имеющей переходной (поверхностной) области, чтобы получить количество вещества в реальной системе ( $N_i$ ):  $N_i = c_i V + N_i^s$  ( $c_i$  – концентрация компонента в растворе,  $V$  – объем раствора). При отнесении этого количества к площади поверхности раздела получают *гиббсовскую адсорбцию*:  $\Gamma_i = N_i^s / s$ . Понятно, что величина  $\Gamma_i$  зависит от положения разделяющей плоскости в методе Гиббса. На практике, как правило, это положение выбирают так, чтобы адсорбция растворителя была равна нулю, то есть  $\Gamma_1 = 0$ .

При использовании метода "слоя конечной толщины" мерой адсорбции является *абсолютная адсорбция*,  $A_i$  – число молей адсорбированного в поверхностном слое вещества, отнесенное к площади поверхности. Величины  $\Gamma_i$  и  $A_i$  связаны соотношением:  $A_i = \Gamma_i + c_i \cdot \delta$ , где  $c_i$  – концентрация компонента в объемной фазе,  $\delta$  – толщина поверхностного слоя. Очевидно, что при сильной адсорбции  $A_i \cong \Gamma_i$ . В силу того, что точное значение площади адсорбента обычно неизвестно, на практике адсорбцию часто выражают через количество вещества, адсорбированное единицей массы адсорбента. Величина адсорбции имеет размерность моль/м<sup>2</sup> или моль/кг.

При адсорбции компонентов раствора на поверхности раздела изменение свободной поверхностной энергии Гиббса в изобарно-изотермических условиях определяется уравнением

$$dG^s = \sigma ds + \sum \mu_i^s dn_i^s . \quad (7.1)$$

где индексом  $s$  обозначены термодинамические величины, относящиеся к поверхностному слою. Интегрируя это уравнение, получим выражение для избыточной поверхностной энергии Гиббса

$$G^s = \sigma \cdot s + \sum \mu_i^s n_i^s , \quad (7.2)$$

Дифференцирование уравнения (7.2) дает

$$dG^s = \sigma ds + s d\sigma + \sum \mu_i^s dn_i^s + \sum n_i^s d\mu_i^s , \quad (7.3)$$



сопоставление которого с выражением (7.1) для  $dG^s$  показывает, что они совместимы только при условии:

$$sd\sigma + \sum_i n_i^s d\mu_i^s = 0 \text{ или } d\sigma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i^s = 0. \quad (7.4)$$

Полученное соотношение называют фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса. Для бинарной системы оно имеет вид

$$d\sigma + \Gamma_1 d\mu_1^s + \Gamma_2 d\mu_2^s = 0. \quad (7.5)$$

Проводя разделяющую плоскость так, чтобы  $\Gamma_1 = 0$ , получим

$$d\sigma + \Gamma_2 d\mu_2^s = 0 \text{ и } d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2^s = -\Gamma_2 d(RT \ln a_2^s) = -\Gamma_2 RT \frac{da_2^s}{a_2^s}. \quad (7.6)$$

При небольших концентрациях ПАВ можно перейти от активности к концентрации и, опуская индексы, получаем адсорбционное уравнение Гиббса (1878)

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}. \quad (7.7)$$

## 7.2. ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ. ПРАВИЛО ДЮКЛО-ТРАУБЕ. УРАВНЕНИЕ ШИШКОВСКОГО.

Минус в уравнении Гиббса (7.7) показывает, что адсорбция положительна, если растворенное вещество снижает поверхностное натяжение, то есть  $\Gamma > 0$ , если  $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ , адсорбция растворенного вещества отрицательна, если вещество повышает поверхностное натяжение, то есть  $\Gamma < 0$  при  $\frac{d\sigma}{dc} > 0$ . Так как величина  $\frac{d\sigma}{dc}$  зависит от концентрации растворенного вещества, то для сравнения поведения различных ПАВ определяют предельное значение производной в области наименьших концентраций, когда  $c \rightarrow 0$  и мерой поверхностного действия является величина  $g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0}$ , называемая *поверхностной активностью*. Для поверхностно-активных веществ  $g > 0$ , для поверхностно-инактивных  $g < 0$ .

Адсорбцию на твердых поверхностях рассчитывают из результатов определения концентрации адсорбтива в объемной фазе до адсорбции и после достижения системой состояния адсорбционного равновесия. При определении адсорбции ПАВ на границе раздела жидкость-газ значение  $\Gamma$  рассчитывают по уравнению Гиббса, исходя из определения зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ.

Экспериментальные данные по зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ описываются эмпирическим уравнением Б. Шишковского (1909)

$$\sigma_0 - \sigma = b \cdot \ln(ac + 1), \quad (7.6)$$

где  $\sigma_0$ ,  $\sigma$  – поверхностное натяжение чистого растворителя и раствора, соответственно,  $b$  – величина, постоянная для членов гомологического ряда ПАВ,  $a$  – удельная капиллярная постоянная.

Для членов гомологических рядов ПАВ выполняется *правило Дюкло-Траубе: удлинение углеводородной цепи в молекуле ПАВ на одну метиленовую группу  $-\text{CH}_2-$  увеличивает поверхностную активность в 3-3.5 раза*, что соответствует аналогичному увеличению значения удельной капиллярной постоянной. Согласно теории адсорбции Лэнгмюра, рассмотренной ниже,  $b = \Gamma_\infty RT$ , где  $\Gamma_\infty$  – предельная адсорбция, равная максимально возможному количеству адсорбированного вещества на единице площади поверхности. Постоянство значения  $b$  в пределах гомологического ряда ПАВ означает постоянство предельной адсорбции, а следовательно и площади, занимаемой молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое. Поскольку длина молекулы меняется при увеличении углеводородного радикала, то постоянство величины  $b$  можно объяснить на основе представлений об ориентации молекул в насыщенном поверхностном слое. Энергетически расположение дифильных молекул в поверхностном слое более выгодно, когда полярная группа погружена в воду (полярную фазу), а углеводородные цепи – в воздух (неполярную фазу). При малой концентрации ПАВ и незначительной величине адсорбции молекулы расположены горизонтально, при увеличении концентрации ПАВ усиливается взаимодействие углеводородных цепей между собой, что благоприятствует вертикальной ориентации молекул, приводя к так называемому "частоколу Лэнгмюра" при максимальной адсорбции (рис. 7.1).

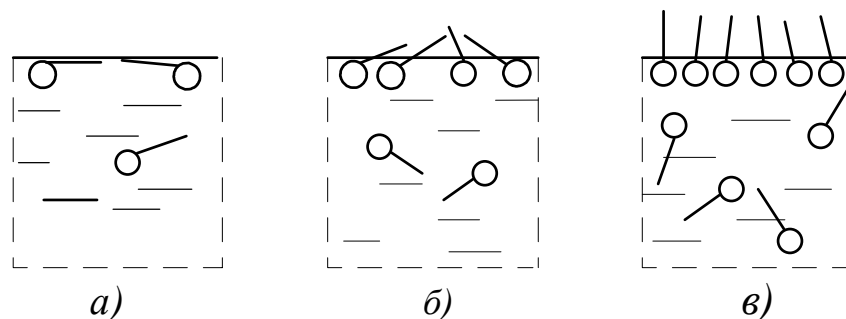


Рис. 7.1 Схема адсорбции поверхностно-активного вещества на границе водный раствор – воздух: а) низкое значение адсорбции; б) среднее значение адсорбции; в) максимальное значение адсорбции ( $\Gamma_\infty$ ).

В таблице 7.1 приведены площади, приходящиеся на молекулу вещества в насыщенном мономолекулярном слое.

Таблица 7.1

Гомологический ряд	Гидрофильная группа	Площадь, $10^{-20}$ м <sup>2</sup>
Жирные кислоты	–COOH	20.5
Амиды	–CONH <sub>2</sub>	20.5
Спирты	–CH <sub>2</sub> OH	21.6
Фенолы	–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	24.0
Нитрилы	–C ≡ N	27.7
Холестерол	–	40.8
Хлорофилл	–	80-100
Гемин	–	70

### 7.3. АДсорбЦИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ ГЕНРИ И ФРЕЙНДЛИХА

Адсорбция из сильно разбавленных растворов или газовых смесей на твердых поверхностях подчиняется закону Генри

$$A = K_G \cdot c \quad \text{или} \quad A = K'_G \cdot p, \quad (7.9)$$

где  $K_G$ ,  $K'_G$  – константы,  $c$  – равновесная концентрация адсорбтива в объемной фазе,  $p$  – давление паров адсорбтива.

Согласно закону Генри, величина адсорбции при небольших концентрациях (или малых давлениях) прямо пропорциональна равновесной концентрации адсорбтива или его давлению в газовой фазе. Закон Генри выполняется в очень узком концентрационном интервале.

Гораздо большее применение для обработки экспериментальных данных по адсорбции из растворов (или газовых смесей) находит эмпирическое уравнение Фрейндлиха (1906):

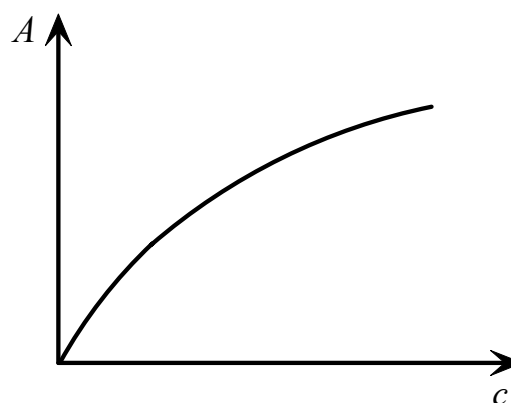


Рис. 7.2. Изотерма адсорбции Фрейндлиха.

$$A = \beta \cdot c^n, \quad (7.10)$$

где  $n$  – величина, мало зависящая от индивидуальных свойств адсорбтива, обычно величина  $\frac{1}{n}$  имеет значение от 1 до 0.3;  $\beta$  – индивидуальная константа адсорбтива, изменяется в достаточно широких пределах, например, по Н. П. Пескову при адсорбции на животном угле  $\beta$  варьируется от 3 до 23. На рисунке 7.2 представлена изотерма адсорбции Фрейндлиха.

Обычно уравнение Фрейндлиха (7.10) используется в логарифмической форме

$$\ln A = \ln \beta + \frac{1}{n} \ln c, \quad (7.11)$$

позволяющей построить прямолинейный график зависимости  $\ln A = f(\ln c)$  и определить параметры  $\beta$  и  $\frac{1}{n}$ .

#### 7.4. ТЕОРИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ ЛЭНГМЮРА

Первой теорией, позволяющей получить изотерму адсорбции – зависимость  $A$  от  $c$ , которая предсказывает концентрационную зависимость адсорбции, является теория И. Лэнгмюра, разработанная для процесса адсорбции газов на поверхности твердого тела.

Основные положения мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра (1916) можно сформулировать следующим образом:

- адсорбция вызвана остаточными валентными силами на поверхности адсорбента, и, по существу, является химическим процессом;
- адсорбция происходит на активных центрах, в качестве которых могут выступать неоднородности поверхности, ребра, углы кристаллов, дефекты поверхности и т.п. – места ненасыщенности силового поля;
- поверхность адсорбента эквипотенциальна, то есть адсорбционные центры энергетически эквивалентны;
- каждый адсорбционный центр взаимодействует только с одной молекулой адсорбата, следовательно на поверхности адсорбента образуется только мономолекулярный слой молекул адсорбата, то есть существует адсорбционное насыщение;
- адсорбированные молекулы не взаимодействуют между собой;
- состояние равновесия при адсорбции имеет динамический характер, и определяется равенством скоростей конденсации и испарения молекул на поверхности адсорбента.

Исходя из этих положений, выведем уравнение изотермы адсорбции. Пусть на единице поверхности имеется  $v_{\max}$  адсорбционных центров, часть из которых,  $v$ , уже занята адсорбированными молекулами. Ско-

рость адсорбции прямо пропорциональна давлению газа и количеству свободных адсорбционных центров:

$$v_{adc} = k_1 p (v_{\max} - v), \quad (7.12)$$

скорость десорбции определяется количеством занятых адсорбционных центров

$$v_{dec} = k_2 v. \quad (7.13)$$

В момент адсорбционного равновесия скорости адсорбции и десорбции равны

$$k_1 p (v_{\max} - v) = k_2 v, \quad (7.14)$$

откуда получаем

$$k_1 p v_{\max} = k_1 p v + k_2 v = v(k_1 p + k_2). \quad (7.15)$$

Деля левую и правую часть уравнения (7.15) на  $k_2$ , и вводя обозначение для константы адсорбционного равновесия  $K = k_1 / k_2$ , имеем

$$K p v_{\max} = v(K p + 1). \quad (7.16)$$

Решая это уравнение относительно  $v$ , деля полученное выражение на число Авогадро и переходя к величине адсорбции, получаем уравнение Лэнгмюра

$$A = A_{\infty} \frac{K p}{1 + K p} \quad \text{или} \quad A = A_{\infty} \frac{K c}{1 + K c}, \quad (7.17)$$

где  $A_{\infty}$  – предельная мономолекулярная адсорбция.

В отличие от уравнения Фрейндлиха, параметры уравнения Лэнгмюра имеют четко определенный физический смысл. Для нахождения параметров  $A_{\infty}$  и  $K$  используют линейную форму уравнения Лэнгмюра

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K} \cdot \frac{1}{c} \quad (7.18)$$

при этом  $1/A_{\infty}$  отвечает отрезку, отсекаемому на оси ординат, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен  $1/(A_{\infty} K)$ . Зная величину  $A_{\infty}$ , можно вычислить площадь, приходящуюся на одну молекулу вещества в насыщенном мономолекулярном слое

$$s_o = \frac{1}{A_{\infty} N_a}, \quad (7.19)$$

где  $N_a$  – число Авогадро.

Также можно рассчитать и толщину мономолекулярного слоя  $\delta$ . Пусть на участке адсорбента с площадью  $s$  при предельном заполнении монослоя адсорбировалось  $v_{\max}$  моль вещества. Тогда объем адсорбционного мономолекулярного слоя будет равен

$$V = \delta s = v_{\max} V_M, \quad (7.20)$$

где  $V_M$  – молярный объем адсорбтива. Откуда получаем

$$\delta = \frac{v_{\max}}{s} \cdot \frac{M}{\rho} \quad \text{и} \quad \delta = A_{\infty} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (7.21)$$

где  $M$  и  $\rho$  – молекулярная масса и плотность адсорбирующегося вещества.

Интересно, что полученное эмпирическим путем уравнение Шишковского, можно получить из адсорбционных уравнений Гиббса и Лэнгмюра

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1+Kc}, \quad (7.22)$$

$$d\sigma = -\Gamma_{\infty} RT \frac{Kdc}{1+Kc} = -\Gamma_{\infty} RT \frac{d(1+Kc)}{1+Kc} = -\Gamma_{\infty} RT d \ln(1+Kc), \quad (7.23)$$

$$\sigma_0 - \sigma = \Gamma_{\infty} RT \ln(1+Kc), \quad (7.24)$$

откуда становится понятным физический смысл параметров уравнения Шишковского (7.8).

На рисунке 7.3 приведены изотермы адсорбции Лэнгмюра.

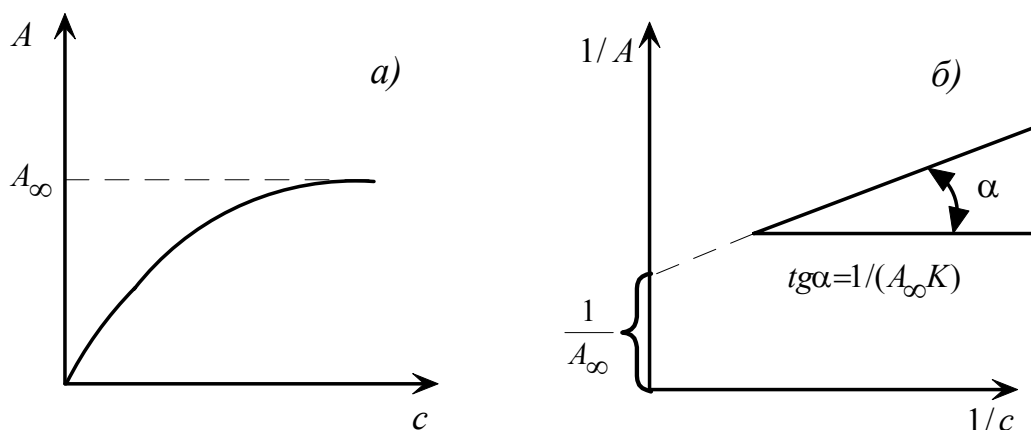


Рис. 7.3. Изотермы адсорбции Лэнгмюра: а) в координатах  $A - c$ , б) в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра.

## 7.5. ДРУГИЕ ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ

Несмотря на значительные успехи теории Лэнгмюра оказалось, что для многих случаев адсорбции характерными являются S-образные изотермы без выхода на "насыщение" (рис. 7.4). Уравнение Лэнгмюра (7.17) можно использовать только в случаях образования мономолекулярного слоя адсорбтива, что соблюдается при хемосорбции и адсорбции из растворов (газовых смесей) при небольших концентрациях (давлениях). Во многих случаях мономолекулярный слой не полностью компенсирует избыточную поверхностную энергию адсорбента, и влияние поверхностных

сил может распространяться на второй, третий и дальнейшие адсорбционные слои, кроме того, возможно взаимодействие адсорбированных молекул между собой. Теорию S-образных изотерм разработали Брунауэр, Эммет и Теллер (сокращенно теория БЭТ). При выводе основного уравнения теории БЭТ используются следующие положения:

- на поверхности адсорбента имеется определенное количество равноценных адсорбционных центров, способных к удержанию молекул адсорбтива;

- молекулы первого адсорбционного слоя могут являться центрами для адсорбции и образования второго адсорбционного слоя и т.д., при этом взаимодействие соседних адсорбированных молекул в слое параллельно поверхности мало (это является внутренним противоречием теории);

- теплота адсорбции в первом слое отражает специфику взаимодействия молекул адсорбата с адсорбентом, и отличается от теплоты адсорбции последующих слоев, которая равна теплоте конденсации адсорбата;

- уравнение Лэнгмюра применимо не только к первому, но и к последующим слоям адсорбтива.

Основное уравнение теории БЭТ имеет вид

$$A = \frac{A_{\infty} C p / p_s}{(1 - p / p_s)(1 + (C - 1) \cdot p / p_s)}, \quad (7.25)$$

где  $p_s$  – давление насыщенного пара адсорбата,  $C$  – константа, равная отношению констант равновесия образования первого и последующих молекулярных слоев, ее можно также представить как величину, определяемую теплотой чистой адсорбции, то есть разностью теплоты образования первого слоя и теплоты конденсации адсорбата

$C = \frac{K_{\text{конд}}}{K_{\text{адс}}} = \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{адс}} - \Delta H_{\text{конд}}}{RT}\right)$ . На практике уравнение (7.25) часто используют в виде

$$\frac{p / p_s}{A(1 - p / p_s)} = \frac{1}{A_{\infty} C} + \frac{C - 1}{A_{\infty} C} \cdot p / p_s. \quad (7.26)$$

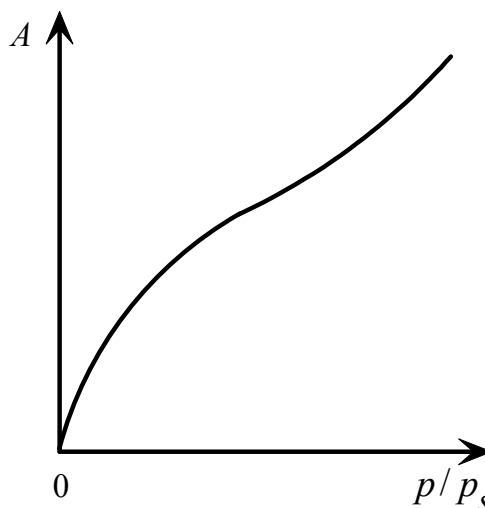


Рис. 7.4. Изотерма адсорбции теории БЭТ.

График зависимости  $\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)}$  от  $p/p_s$  линеен, что позволяет определить параметры  $A_\infty$  и  $c$ .

Из других теорий адсорбции достаточно широкое применение нашла теория Поляни, согласно которой адсорбция определяется только силами межмолекулярного взаимодействия. Таким образом, по Поляни адсорбция носит чисто физический характер. Однако ряд экспериментальных данных показывает, что в зависимости от условий, например, температуры, трудно провести различие между химической и физической адсорбцией (явление так называемой активированной адсорбции, когда температурная зависимость адсорбции имеет минимум и максимум), что указывает на то, что при рассмотрении адсорбции необходимо учитывать как физические, так и химические причины.

## 7.6. ХРОМАТОГРАФИЯ

*Хроматография* – физико-химический метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на многократно повторяющихся процессах сорбции и десорбции разделяемых веществ между подвижной и неподвижной фазами, что приводит к различию в скорости движения этих веществ относительно неподвижной фазы. Впервые этот метод был использован русским ботаником М.С. Цветом (1904) для разделения хлорофиллов. В дальнейшем с помощью хроматографии были разделены каротины (Р. Кун), а в 40-х годах были разработаны методы хроматографического разделения веществ, находящихся в газовой фазе.

В настоящее время хроматография – один из наиболее распространенных методов анализа и выделения витаминов, антибиотиков, белков, гормонов, аминокислот и других природных соединений.

Существует несколько разновидностей хроматографического метода, различающихся между собой агрегатным состоянием фаз, из которых осуществляется поглощение веществ; аппаратным оформлением процесса, типами поглотителей и др.

Хроматографическое разделение можно проводить в стеклянных или пластмассовых колонках (этот способ называется *колоночной хроматографией*). Колонку заполняют поглотителем и пропускают через нее смесь исследуемых веществ. Эта смесь может находиться в газовой фазе (*газовая хроматография*) или в жидкости (*жидкостная хроматография*). В качестве поглотителей используют адсорбенты обычного типа и твердые материалы, на поверхности которых специальными методами наносят тонкую пленку жидкости. Иногда поглотителями служат такие материалы, с которыми разделяемые соединения способны образовывать нестойкие



химические соединения. Следовательно, хроматографическое разделение веществ может сопровождаться всеми типами сорбционных процессов: адсорбцией, хемосорбцией и абсорбцией.

Динамическую сорбцию в хроматографических методах осуществляют двумя способами: непрерывно пропускают через слой сорбента раствор разделяемых веществ или вводят в начальную часть слоя разделяемую смесь, а затем пропускают через него растворитель или инертный газ для того, чтобы "протащить" разделяемые вещества. Первый способ называется *фронтальной* хроматографией, второй – *элюентной*.

### **7.6.1. Хроматографические методы, применяемые в биологических и медицинских исследованиях**

В настоящее время для анализа и разделения веществ применяются разнообразные хроматографические методы (табл. 7.2). Жидкостная распределительная хроматография с успехом применяется для анализа и разделения лекарственных препаратов, гормонов, пестицидов, антибиотиков и других веществ. Основным недостатком классической жидкостной хроматографии является длительность процесса, достигающая суток. А. Джеймс и А. Мартин (1952) для разделения жирных кислот в качестве подвижной фазы использовали газ, положив начало газовой хроматографии. Процесс разделения с помощью газовой хроматографии обычно не превышает 0.5 ч. Однако газовая хроматография не может быть использована для веществ, не переводимых в летучее состояние (соединений с молекулярной массой, превышающей 300, солей и т.д.), и термически нестойких соединений.

Й. Порат и Р. Флодин (1959) обнаружили явление разделения белков по молекулярной массе при фильтровании через слои набухших зерен крахмала и агара. Оказалось, что низкомолекулярные соединения достаточно глубоко диффундируют в объем геля и по этой причине трудно вымываются подвижной фазой. Высокомолекулярные соединения или совсем не проникают в поры или, имея меньшую диффундирующую способность, проникают только в наиболее крупные поры. Гель-проникающая хроматография может быть использована для удаления солей из водных растворов белков и для их концентрирования.

### **7.6.2. Сорбционные методы удаления токсических веществ из организма**

Сорбционные методы используются для удаления токсических веществ из биологических жидкостей. С этой целью через слой сорбента пропускают кровь, плазму и лимфу. Соответственно эти процессы назы-

вают гемо-, плазмо- и лимфосорбцией. Гемосорбция была первым методом, использованным для лечения отравлений. Техника этой процедуры достаточно проста: цельную кровь, взятую из артериальной системы организма, пропускают через колонку с адсорбентом, после чего вновь возвращают в организм. Недостатком гемосорбции является прямой контакт адсорбента с клеточными частицами крови (эритроцитами, тромбоцитами, лейкоцитами), в результате чего некоторые виды адсорбентов (в настоящее время используют главным образом активные угли) могут вызвать травму клеток. Для устранения этого недостатка было предложено заключать частицы угля в полупроницаемые мембраны.

Таблица 7.2

*Классификация методов хроматографии*

Признак классификации	Вид хроматографии	Особенности
Тип сорбционного процесса	Адсорбционная	Основан на различии изотерм адсорбции разделяемых веществ
	Распределительная	Основан на различии растворимости веществ в подвижной и неподвижной фазах
	Экстракционная	Основан на различии экстракции разделяемых веществ в неподвижной фазе, содержащей комплексообразователь
	Ионно-обменная	Основан на различии констант ионного обмена разделяемых веществ
	Гель-проникающая (эксклюзивная)	Основан на различии способности молекул вещества проникать в поры геля
Агрегатное состояние подвижной и неподвижной фаз	Жидкостно-адсорбционная	Неподвижная фаза – твердое вещество, подвижная фаза – жидкость
	Жидкостно-жидкостная	Обе фазы – жидкости
	Газоадсорбционная	Неподвижная фаза – твердое вещество, подвижная фаза – газ
	Газожидкостная	Неподвижная фаза – жидкость, подвижная фаза – газ
Способ размещения сорбента	Колоночная хроматография	Набивка из сорбента помещена в колонку
	Капиллярная хроматография	Сорбент нанесен на внутреннюю поверхность капилляра
	Хроматография на бумаге	Открытый сорбент – бумага
	Хроматография в тонком слое	Открытый сорбент – тонкий слой порошкообразного материала

---

## ГЛАВА 8. ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

### 8.1. ОБРАЗОВАНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

В коллоидных системах, особенно с водной дисперсионной средой, исключительно велика роль электрического заряда на поверхности частиц. Рассмотрим, какими причинами вызывается возникновение зарядов на поверхности, каково строение слоев электрических зарядов, и явления, связанные с действием внешнего электрического поля на заряженные поверхности.

Возникновение двойного электрического слоя (ДЭС) на межфазных поверхностях является результатом взаимодействия соприкасающихся фаз вследствие избыточной поверхностной энергии. Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии вызывает определенное ориентирование полярных молекул, ионов и электронов в поверхностном слое, из-за чего соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины. Так возникает на поверхности двойной электрический слой с соответствующим электрическим потенциалом, зарядом, емкостью и другими свойствами, обуславливающий различные электроповерхностные явления. Увеличение межфазного взаимодействия при возникновении ДЭС можно объяснить и снижением поверхностного натяжения за счет взаимного отталкивания одноименных зарядов, концентрирующихся на поверхности со стороны каждой фазы, которое уменьшает стягивающие силы в поверхностном слое. Различают следующие возможные механизмы образования двойного электрического слоя.

*Поверхностная диссоциация.* На границе раздела металл-воздух часть электронов переходит в газовую фазу. Металл заряжается положительно, а электроны удерживаются вблизи поверхности: возникает ДЭС типа плоского конденсатора. Другой пример – металл, например, в виде пластинки или проволоочки, погруженный в воду. Строение металла можно представить следующим образом: в узлах кристаллической решетки находятся катионы, а между ними – "электронный газ". В воде катионы металлов могут гидратироваться и переходить с твердой поверхности в жидкую фазу. Как следствие этого, поверхность металла заряжается отрицательно, а гидратированные катионы ориентируются вблизи поверхности, нейтрализуя ее заряд. Такая система пространственно разделенных зарядов на границе раздела фаз называется *двойным электрическим слоем*. В условиях равновесия значения электродхимического потенциала

ионов металла,  $\tilde{\mu}_i$ , в твердой и жидкой фазах при заданной температуре  $T$  равны

$$\tilde{\mu}_i^{m\phi} = \tilde{\mu}_i^{ж\phi}; \quad (8.1)$$

$$\mu_i^{0,m\phi} + RT \ln a_i^{m\phi} + z_i \psi^{m\phi} F = \mu_i^{0,ж\phi} + RT \ln a_i^{ж\phi} + z_i \psi^{ж\phi} F, \quad (8.2)$$

где  $a_i^{ж\phi}$  – активность ионов,  $\psi^{m\phi}$  и  $\psi^{ж\phi}$  – внутренние потенциалы фаз, каждый из которых равен разности потенциалов точек внутри фазы и в вакууме. Учитывая, что  $a_i^{m\phi} = 1$ , имеем

$$\phi = \psi^{m\phi} - \psi^{ж\phi} = \frac{\mu_i^{0,ж\phi} - \mu_i^{0,m\phi}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^{ж\phi}, \quad (8.3)$$

здесь  $z_i$  – заряд иона,  $F$  – число Фарадея,  $R$  – газовая постоянная. Разность внутренних потенциалов,  $\phi$ , называют потенциалом заряженной поверхности или *Гальвани-потенциалом*.

Двойной электрический слой образуется, например, на межфазной поверхности между водой и малорастворимым иодидом серебра. При растворении иодида серебра в воду преимущественно переходят ионы серебра, так как они сильнее гидратируются, чем иодид-ионы. В результате поверхность иодида серебра будет иметь некоторый избыток отрицательных иодид-ионов (*потенциалопределяющих ионов*), заряд которых будет нейтрализован избытком ионов серебра в прилегающем водном слое (*противоионов*). Возникающую систему можно рассматривать как *конденсатор*: "внутренняя обкладка" – в поверхностном слое, со стороны твердой фазы, "наружная обкладка" – со стороны жидкой фазы. Если же в воду добавить хорошо растворимый нитрат серебра, электрохимический потенциал ионов серебра в растворе увеличится. Вследствие этого  $\text{Ag}^+$ -ионы будут переходить из раствора на поверхность иодида серебра. В этом случае поверхность соли зарядится положительно, а иодид-ионы будут выступать в качестве противоионов. Иногда такой процесс перехода ионов одного знака из одной фазы в другую рассматривают как автосорбцию (адсорбция одноименных ионов). Для определения заряда поверхности используют *правило Паннета-Фаянса-Гана*, согласно которому *структуру кристаллической решетки могут достраивать только те ионы, которые входят в ее состав или изоморфные им* (то есть такие ионы, знак заряда которых одинаков и размеры различаются не более чем на 10-15 %).

ДЭС может образовываться и в результате кислотно-основной диссоциации функциональных групп, находящихся на поверхности. В качестве

потенциалопределяющих ионов и противоионов могут выступать ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

Например, при контакте частиц золь поликремниевой кислоты или кремнезема диссоциируют поверхностные силанольные группы (рис. 8.1). Чем выше pH раствора, тем более отрицателен заряд поверхности.

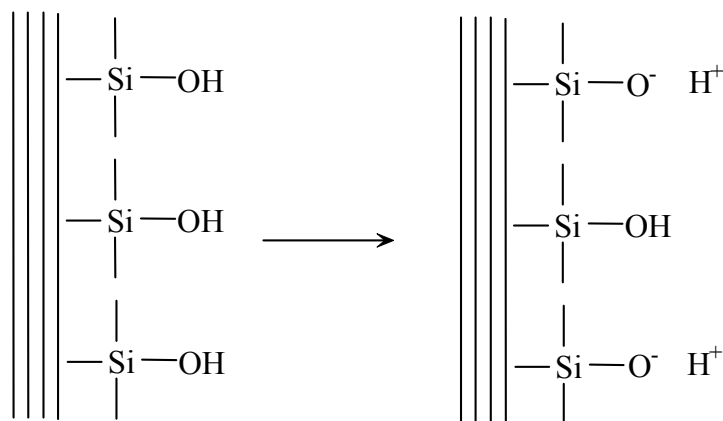


Рис. 8.1. Диссоциация поверхностных силанольных групп.

**Адсорбционный механизм.** ДЭС может образоваться в результате избирательной адсорбции в межфазном слое ионов электролитов, не входящих в состав веществ, образующих фазы, то есть в результате адсорбции соединений-примесей. Например, добавление в систему металл-вода раствора хлорида натрия приводит к избирательной адсорбции хлорид-анионов на поверхности металла. Появляется избыточный отрицательный заряд на поверхности металла и избыточный положительный заряд (ионы натрия) в близлежащем слое раствора, то есть на межфазной поверхности образуется ДЭС. При адсорбции в этой же системе ионогенных (диссоциирующих на ионы) поверхностно-активных веществ (ПАВ) на поверхности металла преимущественно адсорбируются органические ионы, а противоионы (неорганические ионы) формируют двойной слой со стороны водной фазы, так как сильнее с ней взаимодействуют. Адсорбция ионогенного ПАВ может происходить на границе двух несмешивающихся жидкостей, например, воды и бензола. Полярная группа молекулы ПАВ, обращенная к воде, диссоциирует, сообщая поверхности фазы бензола заряд, соответствующий органической части молекулы ПАВ.

**Ориентация диполей.** Если межфазная поверхность образована веществами, не способными обмениваться зарядами, то ДЭС может образоваться благодаря ориентированию полярных молекул сопряженных фаз в результате их взаимодействия. Когда в формировании ДЭС не принимают участия электролиты, для определения знака заряда на поверхности можно воспользоваться *правилом Кёна*. Согласно этому правилу, из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет

большую диэлектрическую проницаемость. Именно поэтому многие вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей большую диэлектрическую проницаемость, заряжаются отрицательно.

Учитывая, что в образовании ДЭС может сыграть роль каждый из приведенных факторов, разность внутренних потенциалов фаз  $\varphi$  представляют обычно как сумму трех составляющих

$$\varphi = \varphi_{обм} + \varphi_{адс} + \varphi_{ориент}, \quad (8.4)$$

где  $\varphi_{обм}$ ,  $\varphi_{адс}$ ,  $\varphi_{ориент}$  – составляющие, обусловленные соответственно обменом ионов, адсорбцией и ориентацией полярных молекул.

## 8.2. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

В электрическом поле заряженной поверхности ионы с зарядом, противоположным заряду поверхности, притягиваются к ней, с одноименными – отталкиваются. В то же время хаотическое тепловое движение рассеивает ионы, распределяя их равномерно по всему объему раствора. Вблизи границы раздела фаз преобладает действие электрического поля поверхности, и противоions концентрируются возле нее. Кроме того, ионы притягиваются к поверхности силами межмолекулярного взаимодействия. По мере удаления от границы раздела фаз эти силы притяжения ослабевают, и начинает преобладать тепловое движение, избыток противоions уменьшается и концентрация их приближается к концентрации электролита в объеме. Под влиянием этих противодействующих факторов формируется слой противоions, суммарный заряд которого полностью компенсирует заряд твердой поверхности.

Строение двойного электрического слоя впервые было представлено Гельмгольцем и Перреном по аналогии со строением плоского конденсатора. Согласно их представлениям, на границе соприкасающихся фаз заряды располагаются в виде двух рядов разноименных ионов: ряд потенциалопределяющих ионов на расстоянии, равном радиусу в несольватированном состоянии, и прилегающий к нему ряд противоions. Толщина электрического слоя близка к молекулярным размерам; потенциал слоя снижается в пределах его толщины линейно до нуля. Однако, подобное строение двойного слоя возможно при отсутствии теплового движения ионов. В реальных же условиях распределение зарядов на границе раздела фаз определяется соотношением сил электростатического притяжения ионов и теплового движения ионов, стремящихся равномерно распределиться во всем объеме жидкой или газообразной фазы. Независимо друг от друга Гуи и Чепмен предположили, что двойной электрический слой имеет диффузное (размытое) строение и все противоions находятся в диффузной его части – в диффузном слое.

Основы современной теории двойного электрического слоя были разработаны О. Штерном. Она объединяет две предыдущие теории. В соответствии с этой теорией формирование слоя противоионов определяется не только электростатическим взаимодействием их с заряженной поверхностью, но и адсорбцией. Предполагается, что адсорбционные силы действуют на очень коротких расстояниях, поэтому за ближайшим к поверхности слоем противоионов их влиянием можно пренебречь. Теория также учитывает, что как бы ни были малы противоионы, они все же имеют конечные размеры. Следовательно, первый слой противоионов начинается не у самой поверхности, а на некотором отдалении (упрощенно можно считать это расстояние равным радиусу противоиона). Соотношение между электростатическими и адсорбционными силами определяет концентрацию и даже заряд ионов у поверхности. Если адсорбционная способность противоионов велика, то под совместным действием адсорбционных и электростатических сил возрастает концентрация в первом слое. В тех же случаях, когда адсорбционные силы превышают силы электростатического притяжения, первый слой может состоять даже из ионов, одноименных с потенциалопределяющими.

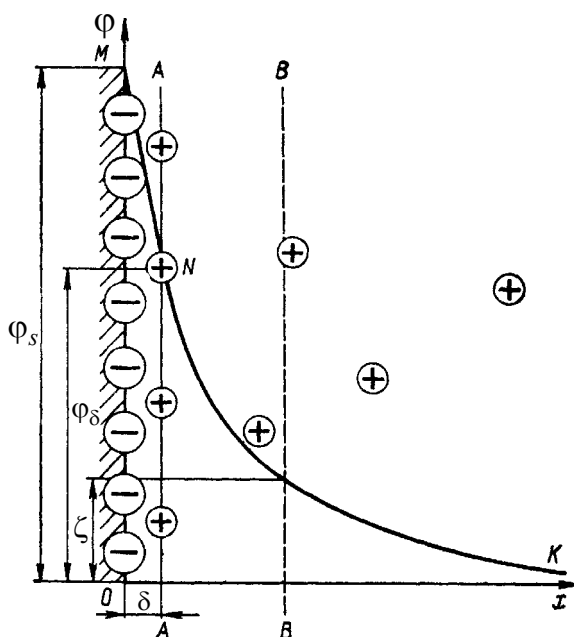


Рис. 8.2. Схема строения двойного электрического слоя по Штерну.

Особенности образования первого слоя ионов в жидкости отражены в его названии – адсорбционный слой. За пределами адсорбционного слоя начинается диффузный слой. Формирование диффузного слоя определяется двумя противоположными процессами: притяжением ионов к поверхности за счет электростатического взаимодействия, в связи с чем концентрация их у поверхности должна возрастать, и оттоком ионов из области высоких концентраций, то есть вблизи поверхности, в объеме в результате диффузии. Повышение концентрации электролитов приводит к сжатию диффузного слоя, причем способность ионов сжимать диффузный слой возрастает с увеличением их заряда. Строение двойного электрического слоя в соответствии с теорией Штерна показано на рис. 8.2.

Потенциалопределяющие ионы (рис. 8.2) находятся в плоскости границы раздела твердой (заштрихованная часть) и жидкой (незаштрихованная часть) фаз (линия  $OM$ ) и образуют *внутреннюю обкладку*, а противоионы – *наружную обкладку* ДЭС. Те из противоионов, которые удерживаются вблизи поверхности за счет совместного действия сил электростатического притяжения и специфической адсорбции (то есть адсорбции за счет некулоновских (ван-дер-ваальсовых) сил), образуют *адсорбционную часть* наружной обкладки (слой Штерна). Они локализованы в плоскости  $AA$  на расстоянии  $\delta$  от поверхности, соответствующем удвоенному радиусу ионов. Остальные противоионы, необходимые для полной компенсации поверхностного заряда, образуют *диффузную часть* наружной обкладки двойного слоя (слой Гуи).

Образование ДЭС приводит к появлению электрического потенциала, который убывает с расстоянием и его значение в разных точках соответствует  $\varphi_s$ -потенциалу, или потенциалу твердой поверхности;  $\varphi_\delta$ -потенциалу, или адсорбционному потенциалу; *дзета*-( $\zeta$ )-потенциалу или электрокинетическому потенциалу (рис. 8.2).  $\varphi_s$ -потенциал численно равен работе переноса единичного (элементарного) заряда с поверхности твердой фазы в глубину объема раствора, где  $\varphi = 0$ .  $\varphi_\delta$ -потенциал определяется на границе слоя Штерна и диффузного слоя противоионов (линия  $AA$ ).  $\zeta$ -потенциал является потенциалом плоскости скольжения (линия  $BB$ ). Плоскость скольжения обычно проходит по диффузному слою, и часть его ионов остается в дисперсионной среде. В результате дисперсионная среда и дисперсная фаза оказываются противоположно заряженными. Электрокинетический потенциал численно равен работе переноса единичного заряда из точки в объеме раствора,  $\varphi = 0$ , на поверхность скольжения.

В пределах слоя Штерна наблюдается прямолинейное уменьшение потенциала с увеличением расстояния (как в плоском конденсаторе) от значения  $\varphi_s$  до  $\varphi_\delta$  (линия  $MN$  на рис. 8.2), в диффузном же слое потенциал с увеличением расстояния уменьшается от значения  $\varphi_\delta$  до нуля по экспоненциальному закону Больцмана при  $|\varphi_\delta| \ll 25$  мВ (линия  $LK$  на рис. 8.2)

$$\varphi_x = \varphi_\delta e^{-\kappa x}, \quad (8.5)$$

где  $x$  – расстояние от границы слоя Штерна до точки внутри жидкой фазы. Величина, обратная  $\kappa$  в уравнении (8.5),  $1/\kappa$  – представляет собой эффективную толщину диффузного слоя – расстояние, на котором потенциал от значения  $\varphi_\delta$  уменьшается в  $e$  раз. Толщина ДЭС, как и толщина



ионной атмосферы в теории сильных электролитов Дебая-Гюккеля, обратно пропорциональна ионной силе раствора  $I$

$$1/\kappa = kI^{-1/2}. \quad (8.6)$$

С повышением концентрации электролитов в жидкости и заряда образующих их ионов толщина двойного слоя уменьшается.

### 8.3. СТРОЕНИЕ ДЭС НА ПОВЕРХНОСТИ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

Строение типичных мицел лиофобных зольей детально рассмотрено в главе 5 "Дисперсные системы" (см. раздел 5.4). В данном разделе рассмотрим строение ДЭС на поверхности коллоидных частиц.

Золь состоит из мицелл и интермицеллярной жидкости. Частицу дисперсной фазы в гетерогенно-дисперсной системе вместе с диффузной частью ДЭС называют *мицеллой*. *Интермицеллярной* (межмицеллярной) жидкостью называют дисперсионную среду, разделяющую мицеллы, в которой могут быть растворены электролиты, неэлектролиты и ПАВ, являющиеся стабилизаторами коллоидной системы. Частицы дисперсной фазы лиофобных зольей имеют сложную структуру, которая зависит от условий получения зольей.

Предположим, что золь иодида серебра образуется в ходе химической реакции между  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KI}$ . При этом основу коллоидных частиц составят микрокристаллы труднорастворимого  $\text{AgI}$ , включающие в себя  $m$  молекул  $\text{AgI}$  (а точнее,  $m$  пар ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$ ). Эти микрокристаллы называют *агрегатами*. Если реакция протекает в присутствии избытка иодида калия, то на поверхности агрегата возникает отрицательно заряженный слой в результате избирательной адсорбции  $n$  ионов  $\text{I}^-$ . Иодид-ионы а в таком случае являются потенциалопределяющими (сокращенно ПОИ). Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами является частицей твердой фазы и его называют *ядром*. Под действием электростатических сил к ядру притягивается  $n$  ионов противоположного знака – противоионов, компенсирующих заряд ядра. В данном случае эту роль выполняют ионы  $\text{K}^+$ . Часть противоионов ( $n - x$ ), наиболее близко расположенных к ядру, находится в слое жидкости, смачивающей поверхность твердого ядра. Эти ионы испытывают действие не только электростатических, но и ван-дер-ваальсовых сил ядра, поэтому прочно удерживаются около него и образуют так называемый *адсорбционный слой противоионов*. Остальные  $x$  противоионов, слабее связанных с ядром (только электростатически), под влиянием теплового движения располагаются в жидкой фазе диффузно (т.е. размыто), почему и носят название *диффузного*

слоя. Все это образование вместе и является мицеллой. Мицеллы золей электронейтральны.

Структуру мицеллы можно изобразить схемой (рис. 8.3).

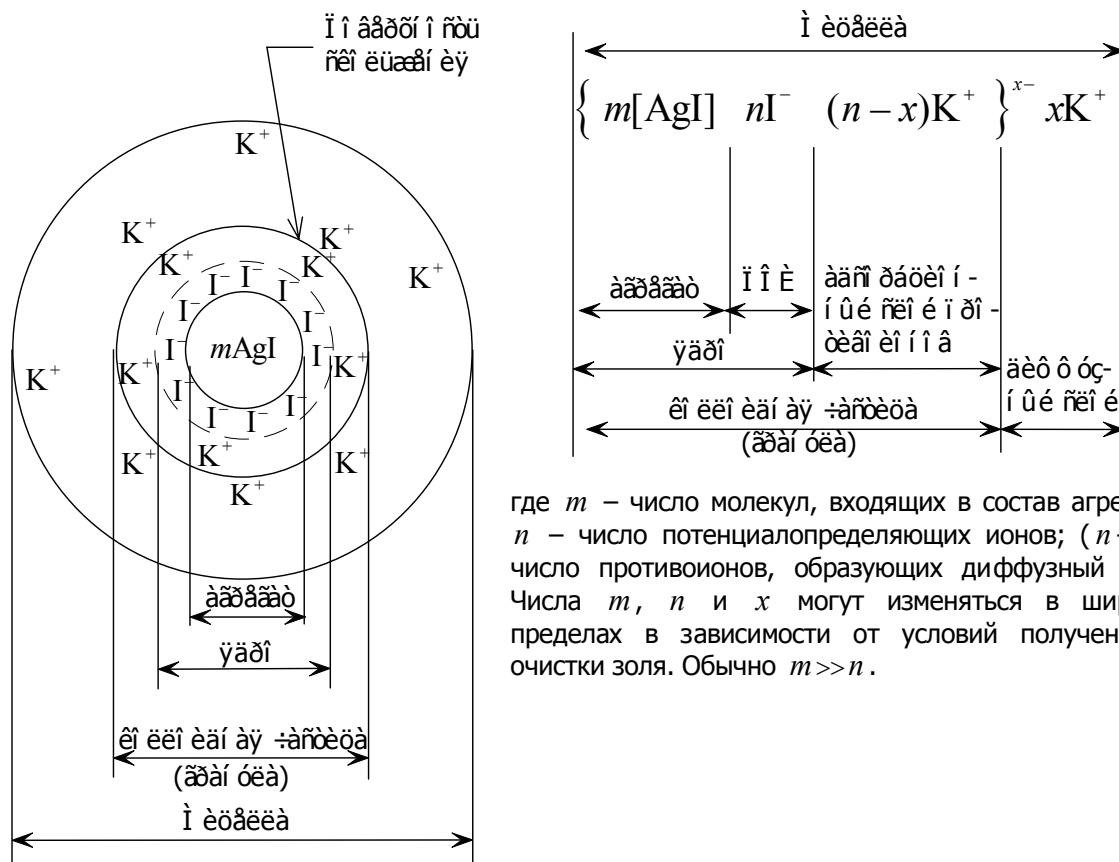


Рис. 8.3. Схема строения мицеллы золя иодида серебра с отрицательно заряженными частицами.

Ядро вместе с адсорбционным слоем противоионов образует собственно коллоидную частицу или гранулу. В отличие от электронейтральной мицеллы коллоидная частица имеет заряд, в данном случае – отрицательный ( $x^-$ ).

#### 8.4. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Состояние ДЭС характеризуется плотностью заряда на поверхности и в слое Штерна, а также эффективной толщиной диффузной части слоя, потенциалом поверхности, адсорбционным и электрокинетическим потенциалами.

Индиферентные электролиты, не содержащие в своем составе ионов, которые могут быть потенциалопределяющими, не изменяют плотность поверхностного заряда и потенциал поверхности. Ионы таких электролитов, заряженные противоположно поверхности, обмениваются с противоионами наружной обкладки двойного слоя. При повышении концентрации и заряда таких ионов их содержание в адсорбционной части

двойного слоя (слое Штерна) увеличивается, а адсорбционный потенциал  $\varphi_\delta$  уменьшается. Одновременно увеличение ионной силы раствора приводит к сжатию диффузной части ДЭС. Действие этих факторов снижает  $\zeta$ -потенциал при неизменном положении плоскости скольжения (рис. 8.4).

При определенной концентрации электролита  $\zeta$ -потенциал становится равным нулю; такое состояние коллоидной системы называется *изоэлектрическим*.

Некоторые противоионы, вводимые в систему, очень сильно взаимодействуют с поверхностью частичек за счет адсорбционных сил. Таковы поливалентные ионы с высокой поляризующей способностью (например,  $Al^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Th^{4+}$ ) или ионы с большой поляризуемостью (крупные органические ионы). Такие ионы могут адсорбироваться в слое Штерна не только по ионообменному механизму, но и за счет специфических адсорбционных сил; при этом их количество в слое Штерна может стать таким, что заряд противоионов в адсорбционном слое становится больше заряда потенциалопределяющих ионов. Для сохранения электронейтральности ДЭС в целом диффузный слой формируется из ионов, заряженных одноименно с потенциалопределяющими (ко-ионов). При этом адсорбционный потенциал  $\varphi_\delta$  и  $\zeta$ -потенциал изменяют знак. Дальнейшее повышение концентрации такого электролита, как обычно, сжимает диффузную часть слоя, и абсолютное значение  $\zeta$ -потенциала (уже с другим знаком) уменьшается вплоть до нуля (рис. 8.5).

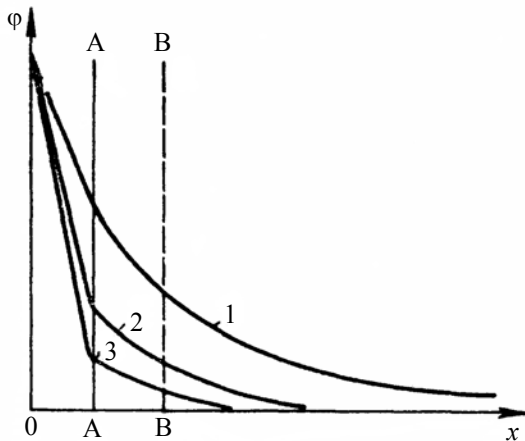


Рис. 8.4. Изменение потенциала ДЭС при повышении содержания индифферентного электролита: 1 – начальное состояние; 2 – при концентрации электролита  $c_1$ ; 3 – при концентрации электролита  $c_2 > c_1$ .

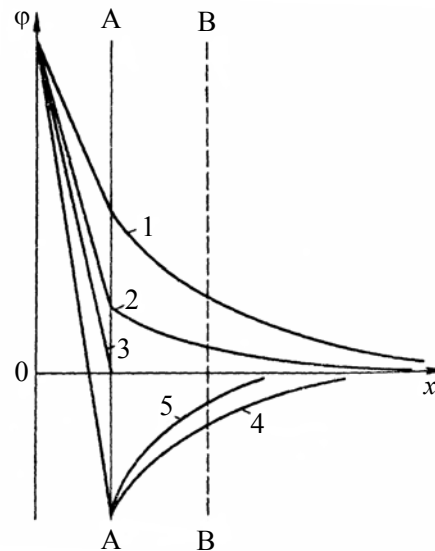


Рис. 8.5. Изменение потенциалов ДЭС при повышении содержания индифферентного электролита с многозарядными противоионами: 1 – начальное состояние. Повышение концентрации электролита соответствует увеличению номера кривой.

Неиндифферентные электролиты, содержащие потенциалопределяющие ионы, в отличие от индифферентных, влияют на заряд поверхности и потенциал коллоидных частичек.

Неиндифферентные электролиты могут содержать потенциалопределяющие ионы того же знака, что и заряд поверхности. В таком случае эти ионы дополнительно адсорбируются на поверхности частичек, что ведет к увеличению плотности заряда поверхности  $q$  и потенциала поверхности  $\varphi_s$ , а следовательно, к повышению абсолютных значений  $\varphi_\delta$ - и  $\zeta$ -потенциалов. По мере повышения концентрации этого электролита заряд и потенциал поверхности достигают предельного значения и остаются далее неизменными, а абсолютные значения  $\varphi_\delta$ - и  $\zeta$ -потенциалов уменьшаются за счет сжатия диффузной части слоя (рис. 8.6).

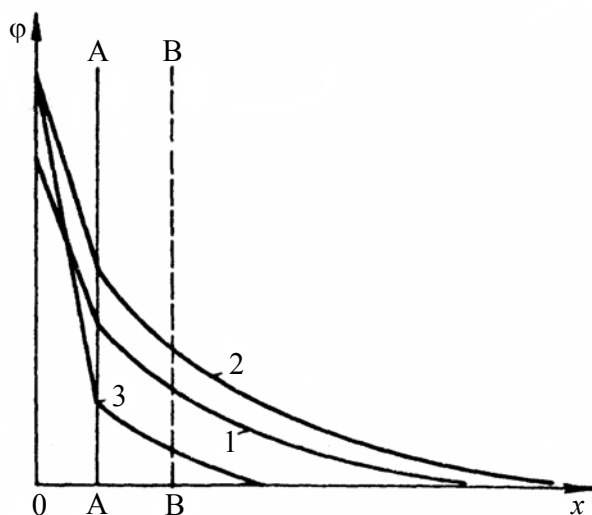


Рис. 8.6. Изменение потенциалов ДЭС при повышении содержания неиндифферентного электролита с потенциалопределяющими ионами одного знака с ионами, находящимися на поверхности: 1 – начальное состояние; 2 – при концентрации электролита  $c_1$ ; 3 – при концентрации электролита  $c_2 > c_1$ .

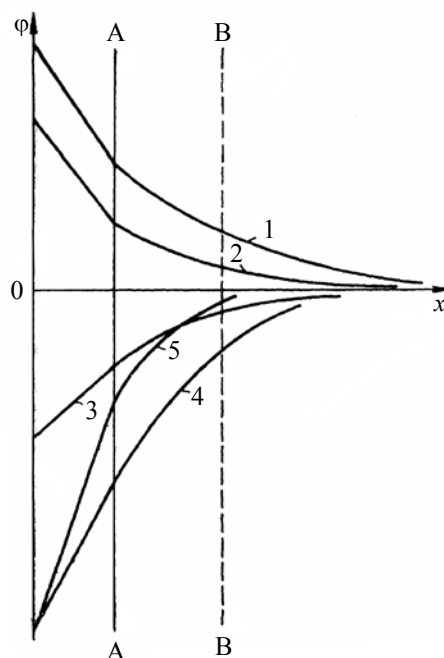


Рис. 8.7. Изменение потенциалов ДЭС при повышении содержания неиндифферентного электролита с потенциалопределяющими ионами, знак которых противоположен знаку ионов, находящихся на поверхности: 1 – начальное состояние. Повышение концентрации электролита соответствует увеличению номера кривой.

Если неиндифферентный электролит содержит потенциалопределяющие ионы, противоположные по знаку заряду поверхности, происходит взаимодействие между имеющимися и введенными потенциалопреде-

ляющими ионами с образованием малорастворимых или плохо диссоциирующих соединений. Это сопровождается уменьшением плотности заряда поверхности и абсолютных значений  $\varphi_s$ -,  $\varphi_\delta$ - и, соответственно,  $\zeta$ -потенциалов. При определенной концентрации вводимого электролита все эти величины уменьшаются до нуля, а при дальнейшем введении в систему неиндифферентного электролита происходят адсорбция вводимых потенциалопределяющих ионов и перезарядка поверхности. При этом  $\varphi_s$ - и  $\varphi_\delta$ -потенциалы нового знака сначала увеличиваются (до достижения предельной адсорбции потенциалопределяющих ионов), после чего  $\varphi_s$ -потенциал остается постоянным, а  $\varphi_\delta$  – начинает снижаться. Соответственно,  $\zeta$ -потенциал нового знака сначала увеличивается по абсолютному значению, а затем, пройдя максимум, начинает уменьшаться до нуля за счет сжатия диффузной части двойного слоя (рис. 8.7), как при добавлении индифферентного электролита.

### 8.5. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

ДЭС на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды обуславливает возможность взаимодействия дисперсных систем с электрическим полем. Эффекты, связанные с относительным перемещением двух фаз под действием электрического поля или с возникновением разности потенциалов при перемещении этих фаз относительно друг друга, называются *электрокинетическими явлениями*.

*Электрофорез* – явление перемещения частичек дисперсной фазы в дисперсионной среде под действием внешнего электрического поля. Скорость электрофореза прямо пропорциональна градиенту электрического потенциала. При электрофорезе, как и при электролизе, могут происходить оседание и разряжение частичек дисперсной фазы на электроде.

При оседании частичек дисперсной фазы в жидкости возникает разность потенциалов (*эффект Дорна*), что можно обнаружить, введя в систему два электрода на различной высоте; возникающая разность потенциалов называется *потенциалом седиментации*. Это явление обратное электрофорезу.

*Электроосмосом* называется явление перемещения дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (через капилляры, твердые пористые диафрагмы и мембраны, слои мелких частичек) под действием внешнего электрического поля. Количество перенесенной через пористую диафрагму жидкости прямо пропорционально силе тока в системе.

При продавливании жидкости через диафрагму (капилляр, мембрану) из пористого материала, расположенную между электродами, появляется разность потенциалов. Это явление, обратное электроосмосу, называется *эффектом Квинке*, а возникающая разность потенциалов – *потенциалом протекания*. Он прямо пропорционален разности давлений по обе стороны пористой диафрагмы, не зависит от площади и толщины диафрагмы и количества протекающей жидкости.

Все электрокинетические явления связаны с существованием на границе раздела фаз ДЭС. При взаимном перемещении дисперсионной среды и дисперсной фазы слой жидкости, прилегающий к поверхности и прочно связанный с нею силами межмолекулярного взаимодействия, составляет с частичкой дисперсной фазы неразрывное целое. Он либо перемещается вместе с дисперсной фазой при электрофорезе или эффекте Дорна, либо остается неподвижным при электроосмосе и эффекте Квинке. Ионы, находящиеся в этом слое жидкости, перемещаются (или остаются неподвижными) вместе с дисперсной фазой. Этот прочно связанный с поверхностью слой имеет толщину, превышающую молекулярные размеры, поэтому в его состав входят потенциалопределяющие ионы, закрепленные непосредственно на границе раздела фаз, противоионы, сосредоточенные в адсорбционном слое Штерна, и часть противоионов диффузного слоя.

Электрокинетические явления определяются не общим зарядом  $q$  и потенциалом  $\varphi_s$  поверхности, а зарядом и потенциалом на плоскости скольжения ( $\zeta$ -потенциалом).

Скорость электрофореза и электроосмоса, потенциалы протекания и седиментации прямо пропорциональны электрокинетическому потенциалу, что позволяет определять его значение при изучении электрокинетических явлений.

В простейших случаях, при отсутствии осложняющих процесс явлений, уравнения для расчета электрокинетического потенциала, т.е. количественной характеристики электрокинетического явления, имеют вид:

для электрофореза

$$\zeta = \frac{\eta u}{\varepsilon \varepsilon_0 H}, \quad (8.7)$$

для электроосмоса

$$\zeta = \frac{\eta k v}{\varepsilon \varepsilon_0 I}, \quad (8.8)$$

для потенциала протекания

$$\zeta = \frac{\eta k E}{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta P}, \quad (8.9)$$

где  $u$  – линейная скорость электрофореза при градиенте потенциала  $H = U/L$ ,  $U$  – внешняя разность потенциалов,  $L$  – расстояние между электродами;  $v$  – объемная скорость электроосмоса при силе тока в системе, равной  $I$ , то есть объем жидкости, протекающей за единицу времени через мембрану в целом;  $E$  – потенциал протекания, возникающий при перепаде давления  $\Delta P$ ;  $\eta$ ,  $\kappa$ ,  $\varepsilon$  – соответственно вязкость, удельная электропроводимость и диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды;  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная, равная  $8.854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м.

Методы измерения величин  $u$ ,  $v$  и  $E$  определяются видом дисперсной системы, для которой измеряется  $\zeta$ -потенциал.

## **8.6. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА И ЭЛЕКТРООСМОСА В БИОЛОГИЧЕСКИХ И МЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ**

Методы электрофореза имеют большое теоретическое и практическое значение. Знание величины  $\zeta$ -потенциала позволяет судить об устойчивости коллоидного раствора, поскольку изменение устойчивости, как правило, происходит симбатно с изменением электрокинетического потенциала. В настоящее время электрофорез является мощным средством для изучения фракционного состава сложных биологических систем – природных белков (метод Тизелиуса), а также для характеристики таких биологических объектов, как ферменты, вирусы, бактерии, форменные элементы крови и др. С помощью электрофореза можно выделять из суспензий взвешенные частицы, а также производить покрытие твердых частиц или поверхностей слоем других веществ.

Электрофорез применяют для очистки различных фармацевтических препаратов, также его используют для установления степени чистоты ряда антибиотиков, витаминов и других веществ по электрофоретической неоднородности. Электрофорез (ионофорез) является одним из методов введения лекарственных препаратов в организм человека. Широкое применение как аналитический и препаративный метод разделения и выделения различных лекарственных веществ и биологически активных соединений нашел электрофорез на бумаге, а также в агаровом или крахмальном геле. Эти методы применяют также при диагностике ряда заболеваний путем сравнения фракционного состава (по числу и интенсивности зон на электрофореграмме) нормальных и патологических биологических жидкостей.

Метод электроосмоса имеет большое практическое применение в процессах обезвоживания и сушки многих пористых материалов или весьма концентрированных коллоидных систем.

---

## ГЛАВА 9. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

### 9.1. Устойчивость лиофобных дисперсных систем

Под *устойчивостью дисперсной системы* понимают постоянство во времени ее состояния и основных свойств: дисперсности, равномерного распределения частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды и характера взаимодействия между частицами. Дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой по характеру взаимодействия фаз подразделяются на лиофильные и лиофобные (см. главу 5 "Дисперсные системы", раздел 5.2.5). В лиофобных системах сольватация поверхности частичек растворителем слабая и не может скомпенсировать избыточную поверхностную энергию. Поэтому частички дисперсной фазы могут слипаться друг с другом в более крупные агрегаты. Этот процесс называется *коагуляцией*, от латинского *coagulatio* – свертывание, сгущение. При этом удельная площадь поверхности, а вместе с ней и избыточная свободная поверхностная энергия снижается. Примерами гидрофобных дисперсных систем являются пены, эмульсии типа "масло в воде", латексы, суспензии, золи металлов, сульфидов, галогенидов, оксидов и гидроксидов, а также золи неметаллов (Au, Ag, ZnS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, AgI, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, S, Se и другие). Если дисперсная фаза состоит из капелек жидкости, то процесс их слияния называется *коалесценцией*.

Н. П. Песков (1920) ввел понятие о двух видах устойчивости дисперсных систем: *седиментационной* (кинетической) и *агрегативной*. Седиментационная устойчивость позволяет системе сохранять равномерное распределение частиц в объеме, то есть противостоять действию силы тяжести и процессам оседания или всплывания частиц. Основными условиями этой устойчивости являются высокая дисперсность и участие частиц дисперсной фазы в броуновском движении. Агрегативная устойчивость – это устойчивость по отношению к слипанию частичек коллоидной системы в более крупные агрегаты. Иногда в качестве отдельного вида выделяют устойчивость дисперсной системы по отношению к расслоению фаз – *фазовую устойчивость*. Расслоению может предшествовать *коацервация* (coacervatio – накопление), то есть выделение в растворе капель, обогащенных растворенным веществом. Дальнейшее слияние этих капель ведет к разделению жидкости на две макрофазы: коацерват – фазу, которая обогащена растворенным веществом, и жидкость, находящуюся с ней в равновесии. Это явление особенно характерно для растворов высокомолекулярных соединений.



## 9.2. Коагуляция лиофобных дисперсных систем

Лиофобные дисперсные системы (золи, суспензии, эмульсии) агрегативно неустойчивы, поскольку у них имеется избыток поверхностной энергии Гиббса. Процесс укрупнения частиц (*коагуляция*) протекает самопроизвольно, так как он ведет к уменьшению удельной поверхности и снижению поверхностной энергии Гиббса.

Увеличение размера частиц может идти как за счет коагуляции, т.е. слипания частиц, так и за счет *изотермической перегонки*, или *эффекта Кельвина* (см. также главу 6 "Поверхностные явления", раздел 6.2). Этот эффект заключается в том, что вещество из мелких частиц переносится в крупные, у которых химический потенциал меньше. Постепенно мелкие частицы исчезают, а крупные увеличиваются. Коагуляция и изотермическая перегонка вызывают нарушение седиментационной устойчивости и разделение фаз (образование хлопьев, выпадение осадков, расслоение). В концентрированных системах коагуляция может привести к образованию пространственных структур и не сопровождаться разделением фаз.

При коагуляции изменяются физико-химические свойства систем: появляется мутность, снижается осмотическое давление, изменяются электрическая проводимость и вязкость. На изменении физико-химических свойств основаны методы наблюдения и изучения процесса коагуляции.

Фактором, вызывающим коагуляцию, может быть любой агент, нарушающий агрегативную устойчивость системы, например изменение температуры (сильное нагревание или охлаждение вплоть до замораживания), механическое воздействие (интенсивное встряхивание, перемешивание, перекачивание по трубам), действие света и различного рода излучений, действие электрических разрядов. Наиболее исследованным фактором является действие электролитов.

### 9.2.1. Порог коагуляции

Важнейшим признаком коагуляции золя под действием электролитов является ее пороговый характер. В этом отличие коагуляции от явлений осаждения малорастворимых соединений из истинного раствора. Осаждение может быть более или менее полным, в зависимости от концентрации электролита-осадителя, причем требуемый для каждого конкретного случая осадитель должен обладать вполне определенными химическими свойствами. Коагуляцию же золя вызывают все сильные электролиты, но лишь при достижении определенной минимальной концентрации коагулятора, называемой *порогом коагуляции*. Порог коагуляции,  $Y$ , принято выражать в миллимолях электролита на 1 литр скоагулировавшего золя

(ммоль·л<sup>-1</sup>). Иногда говорят о *коагулирующем действии*, величине обратной порогу коагуляции ( $Y^{-1}$ ).

### 9.2.2. Регистрация порога коагуляции

Если исходный золь рассеивает свет слабо, то протекание коагуляции можно зафиксировать по усилению светорассеяния. Укрупнение частиц в результате их слипания проявляется, как правило, в помутнении раствора.

Следует однако иметь в виду, что процедура фиксации порога коагуляции содержит некоторую неопределенность и в известной мере носит субъективный характер. Даже при прибавлении достаточного количества электролита коагуляция обычно наступает не мгновенно, а после определенного индукционного периода. Вместе с тем, концентрации, несколько меньшие, чем  $Y$ , тоже могут вызывать коагуляцию, но она протекает медленно и становится явной лишь через несколько часов или даже суток. С учетом всего этого путем предварительных исследований стремятся выбрать такую методику, которая бы обеспечивала максимальную приближенность определяемых значений  $Y$  к так называемому "порогу быстрой коагуляции" (ПБК). Быстрой коагуляцией принято называть такую коагуляцию, при которой все столкновения между частицами, происходящие в результате теплового движения, являются эффективными, т.е. ведут к их слипанию. Уменьшение числа частиц в ходе быстрой коагуляции в первом приближении описывается уравнением Смолуховского

$$v = v_0 \cdot \frac{1}{1+t/\theta}, \quad (9.1)$$

где  $v$  – частичная концентрация дисперсной фазы по прошествии времени  $t$  после начала коагуляции,  $v_0$  – частичная концентрация в начале коагуляции ( $t=0$ ), а  $\theta$  – время половинной коагуляции, то есть время, за которое число частиц уменьшается в 2 раза против начального. Нетрудно убедиться, что при достаточно малых значениях  $\theta$  частичная концентрация  $v$  должна резко уменьшаться со временем. Согласно теории Смолуховского

$$\theta = \frac{1}{8\pi R D v_0} = \frac{3\eta}{4k_A T v_0},$$

где  $D$  – коэффициент диффузии коллоидных частиц,  $k_A$  – константа Больцмана,  $R = 2r$ ,  $r$  – радиус коллоидных частиц,  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды.

Скорость коагуляции равна убыли частиц во времени ( $-dv/dt$ ) (рис. 9.1). При малых добавках электролитов ( $c_{\text{электролит}} \ll Y$ ) гидрозоли

не подчиняются законам быстрой коагуляции, что указывает на наличие некоторых стабилизирующих факторов. Лишь когда "защитные ресурсы" исчерпаны, наступает быстрая коагуляция. До этих пор идет медленная коагуляция.

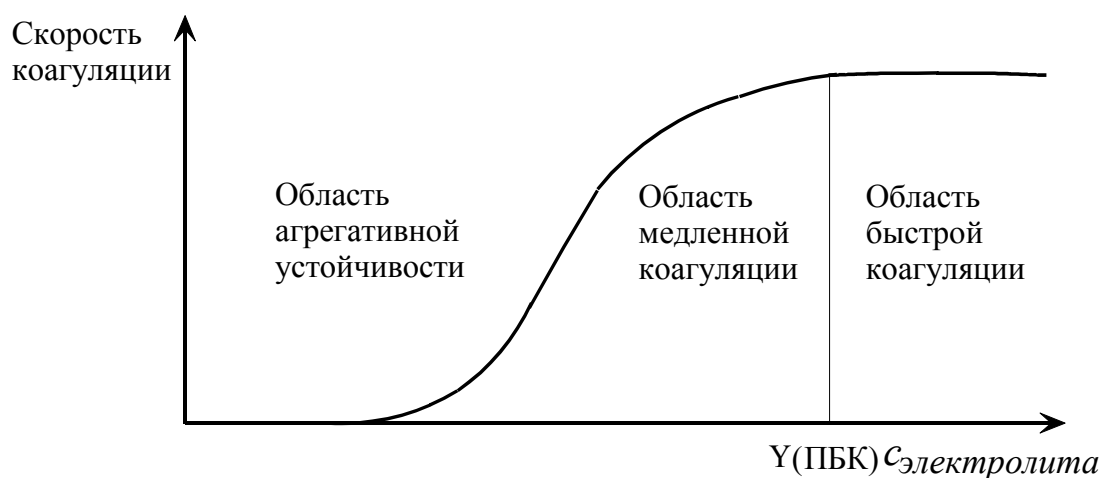


Рис. 9.1. Влияние электролита на скорость коагуляции.

В то время как химическая природа неорганических электролитов сравнительно мало влияет на значения  $Y$ , величина заряда ионов электролита играет значительную роль: многозарядные ионы проявляют гораздо большее коагулирующее действие, чем однозарядные.

### 9.2.3. Основные закономерности коагуляции под действием электролитов. Правило Шульце-Гарди

"Движущей силой" коагуляции является избыточная поверхностная энергия. Однако избыток поверхностной энергии мицелл гидрофобного золя частично компенсируется наличием двойных электрических слоев (ДЭС). Электрические силы обуславливают отталкивание одноименно заряженных поверхностей, препятствуя их слипанию; поэтому нарушения строения ДЭС и тем более снижение заряда поверхности до нуля должны снижать агрегативную устойчивость гидрозоля.

Экспериментально установленные закономерности при коагуляции электролитами известны под названием *правил коагуляции*:

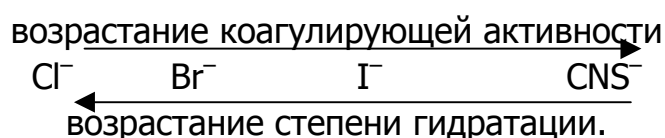
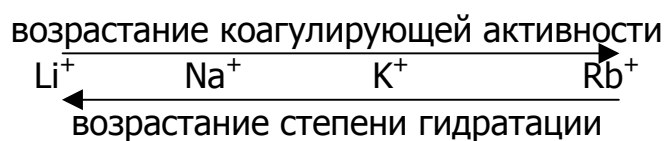
1) коагуляцию вызывают любые электролиты, но с заметной скоростью она начинается лишь при достижении определенной концентрации; минимальная концентрация электролита, при превышении которой наблюдается коагуляция, называется "*порогом коагуляции*";

2) коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы, причем его коагулирующая способность тем сильнее, чем выше валентность; коагулирующее действие ( $Y^{-1}$ ) двухзарядных ионов обычно выше в  $\cong 10-80$

раз, а трехзарядных – в  $\cong 350-1500$ , чем ионов однозарядных. Эта закономерность называется *правилом Шульце-Гарди*, так как она впервые была установлена Шульце в 1882 г. и дополнена Гарди в 1900 г.;

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

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



Подобные ряды, в которых располагаются ионы одинакового заряда по уменьшению степени гидратации, называются *лиоотропными рядами* или рядами Гофмейстера;

5) началу коагуляции обычно соответствует снижение  $\zeta$ -потенциала до критической величины (около 0.03 В);

6) в осадках, получаемых при электролитной коагуляции, всегда присутствуют ионы, вызывающие ее; например, при коагуляции хлоридом бария золя сульфида мышьяка, частицы которого имеют отрицательный заряд, в осадке содержится некоторое количество  $\text{Ba}^{2+}$ .

### 9.3. ТЕОРИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ГИДРОФОБНЫХ КОЛЛОИДОВ ДЛФО

Агрегативная устойчивость дисперсных систем определяется соотношением сил притяжения, которые обусловлены межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми силами, и сил электростатического отталкивания. Современная физическая теория устойчивости коллоидных систем была разработана Б. В. Дерягиным и Л. Д. Ландау (1937), Э. Фервеем и Я. Овербеком (1941). В соответствии с первыми буквами фамилий авторов теория носит название *ДЛФО*. В теории ДЛФО в качестве основного параметра, характеризующего стабильность коллоидной системы рассматривает *расклинивающее давление – давление, которое необходимо приложить со стороны коллоидных частиц, чтобы толщина межфазной прослойки осталась неизменной*. При сближении двух поверхностей происходит утоньшение разделяющей их прослойки (пленки) дисперсионной среды, требующее затраты энергии на преодоление взаимодействия по-

верхностных слоев. При этом можно говорить, что для сближения частиц необходимо совершить работу против сил дополнительного, сверх гидростатического давления в фазе, частью которой является пленка, расклинивающего давления. С учетом расклинивающего давления выражение для избыточной энергии Гиббса межфазной пленки имеет вид:

$$dG_{p,T}^s = \sum \mu_i^s dn_i^s + \sigma_1 ds + \sigma_2 ds + \left( \frac{\partial G^s}{\partial h} \right)_{p,T,n,s} dh, \quad (9.2)$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  – поверхностное натяжение в межфазных слоях (на границах поверхностей частиц и пленки),  $h$  – толщина межфазной пленки,  $\left( \frac{\partial G^s}{\partial h} \right)_{T,p,n,s}$  – вклад расклинивающего давление в избыточную энергию

Гиббса межфазной пленки. При отнесении этой величины к единице площади поверхности раздела получаем выражение для расклинивающего давления, как удельной избыточной величины:

$$\Pi = p - p_0 = -\frac{1}{s} \left( \frac{\partial G^s}{\partial h} \right)_{T,p,n,s}. \quad (9.3)$$

где  $p_0$  – гидростатическое давление в фазе, которая окружает частицы,  $p$  – давление в межфазной пленке. Расклинивающее давление считается положительным, если вызывает отталкивание частиц, и отрицательным, если вызывает притяжение. Поэтому в уравнении (9.3) перед производной стоит знак минус. Расклинивающее давление является суммарной величиной, зависящей как от сил притяжения, так и сил отталкивания, действующих в пленке. Существуют различные составляющие расклинивающего давления.

*Электростатическая составляющая* обусловлена взаимодействием зарядов поверхностей и окружающих их диффузных слоев. Для одноименно заряженных частиц эта составляющая имеет положительный знак, для разноименно заряженных – отрицательный.

*Молекулярная составляющая* расклинивающего давления обусловлена ван-дер-ваальсовыми силами межмолекулярного взаимодействия. Наибольший вклад дают дисперсионные (лондоновские) взаимодействия. Молекулярная составляющая вносит отрицательный вклад в расклинивающее давление.

*Структурная составляющая* расклинивающего давления обусловлена образованием на поверхности частиц сольватных слоев с особой структурой. При сближении таких частиц необходимо затратить работу на удале-

ние сольватных слоев, что дает положительный вклад в расклинивающее давление в лиофильных системах и отрицательный – в лиофобных.

*Адсорбционная составляющая* возникает при перекрывании адсорбционных слоев сближающихся частиц. При этом разница концентраций молекул и ионов в слоях создает осмотический поток растворителя в пленку, разделяющую поверхности, что дает положительный вклад в расклинивающее давление.

Наибольшее значение в большинстве случаев имеют электростатическая и молекулярная составляющие.

При интегрировании выражения (9.3) для расклинивающего давления, как функции толщины пленки, получают значение энергии взаимодействия двух поверхностей. На рисунке 9.2 приведены зависимости потенциальной энергии взаимодействия поверхностей, как функции расстояния между ними.

Положительные значения  $U$  соответствуют отталкиванию поверхностей, а отрицательные – притяжению. Суммарную энергию системы из двух частиц получают сложением энергии отталкивания и энергии притяжения

$$U = U_{отт} + U_{пр} = Be^{-\kappa h} - \frac{A}{h^2}, \quad (9.2)$$

где  $U_{отт}$  – энергия отталкивания;  $U_{пр}$  – энергия притяжения;  $B$  – множитель, зависящий от значений электрических потенциалов ДЭС, свойств среды, температуры;  $e$  – основание натурального логарифма;  $\kappa$  – величина, обратная толщине диффузного слоя;  $h$  – расстояние между частицами;  $A$  – константа молекулярных сил притяжения.

Значение  $\Delta U_1$  соответствует потенциальному барьеру, препятствующему сближению частиц. При его преодолении начинают преобладать силы притяжения и происходит слипание частиц. Часто на потенциальной кривой взаимодействия справа от максимума имеется неглубокий минимум с  $\Delta U_2 < 0$ . Это так называемый дальний минимум, соответствующий

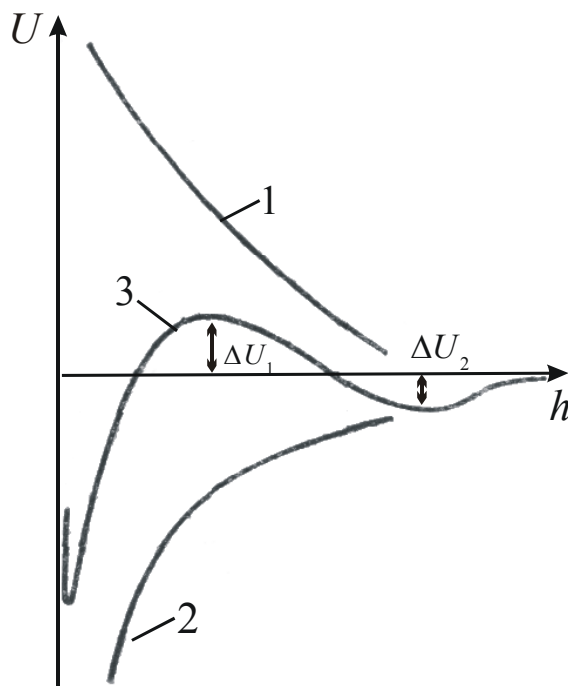


Рис. 9.2. Кривые потенциальной энергии взаимодействия коллоидных частиц: 1 – энергии отталкивания; 2 – энергии притяжения; 3 – результирующая кривая.

слипанию коллоидных частиц через слой растворителя. При взаимодействии частиц в дальнем минимуме в концентрированных дисперсных системах с крупными частицами могут возникать надмолекулярные структуры, придающие золь гелеобразное состояние, и легко разрушаемые при встряхивании. При коагуляции в дальнем минимуме образуются рыхлые осадки, частицы в которых остаются обособленными, разделенными прослойками растворителя. Такие осадки можно достаточно легко, восстановив потенциальный барьер, перевести обратно в золь.

Частицы дисперсной фазы обладают определенной кинетической энергией ( $kT$ ), за счет которой они могут сближаться на то или другое расстояние. В зависимости от высоты энергетического барьера и глубины потенциальных ям возможны следующие варианты поведения частиц при сближении (рис. 9.3).

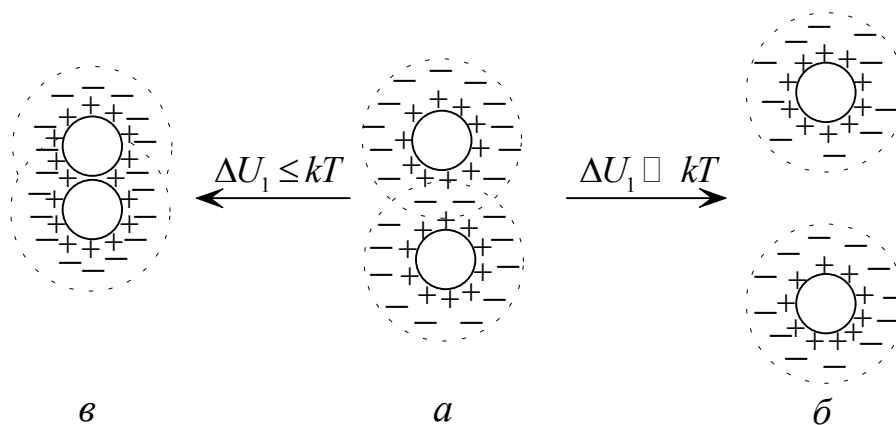


Рис. 9.3. Схема взаимодействия коллоидных частиц: а – перекрытие диффузных слоев; б – агрегативно устойчивая система; в – коагуляция.

1. Высокий энергетический барьер ( $\Delta U_1 \gg kT$ ) и отсутствие или неглубокий вторичный минимум ( $\Delta U_2 \leq kT$ ) (рис. 9.2) означают, что частицы не могут преодолеть барьер и расходятся без взаимодействия. В этом случае система агрегативно устойчива (рис. 9.3, б).

2. При малой высоте барьера и неглубоком вторичном минимуме, когда  $\Delta U_1 \approx \Delta U_2 \leq kT$ , броуновское движение может сблизить частицы до таких малых расстояний, что они попадут в первую потенциальную яму, при этом частицы вступают в ближнее взаимодействие, то есть непосредственно соприкасаются, и происходит элементарный акт коагуляции (рис. 9.3, в).

3. При умеренно глубоком вторичном минимуме ( $\Delta U_2 \approx kT$ ) и наличии заметного энергетического барьера [ $\Delta U_1 = (5 \div 10) kT$ ] имеет место дальнейшее взаимодействие двух частиц, при котором частицы не могут разойтись (их удерживают силы притяжения) и не могут приблизиться

вплотную, так как этому препятствуют силы отталкивания. При таких условиях образуются структурированные системы – гели, в которых, однако, сохраняются прослойки среды между частицами. Образующиеся гели представляют собой периодические коллоидные структуры, имеющие квазикристаллическое строение.

Приведенные закономерности хорошо согласуются с поведением гидрофобных зелей. Если частицы зелья имеют высокий электрический потенциал и достаточной толщины диффузный слой, то при перекрывании ДЭС двух частиц энергия электростатического отталкивания преобладает над энергией межмолекулярного притяжения. Возникает энергетический барьер, препятствующий слипанию частиц. Сблизившиеся частицы вновь отдаляются друг от друга. Следовательно, система является агрегативно устойчивой (см. рис.9.3, б). Сжатие диффузного слоя, например при добавлении электролитов, приводит к тому, что расстояние  $h$  между твердыми частицами оказывается очень малым (см. рис. 9.3, а). На этом расстоянии энергия притяжения значительна и преобладает над энергией отталкивания. При таких условиях энергетический барьер очень мал и система агрегативно неустойчива, поэтому золь коагулирует (см. рис. 9.3, в).

Таким образом, из рассмотренных возможных случаев взаимодействия частиц следует, что дисперсная система агрегативно устойчива только при высоком энергетическом барьере сил отталкивания. Поэтому все те факторы, которые снижают величину энергетического барьера  $\Delta U_1$ , неизбежно понижают агрегативную устойчивость коллоидной системы.

Согласно теории ДЛФО, при быстрой коагуляции коллоидных систем электролитами возможны *два основных механизма коагуляции – концентрационный и нейтрализационный*:

1) *концентрационная коагуляция*, при которой потеря устойчивости коллоидов вызывается сжатием диффузной части двойного электрического слоя при неизменяющемся  $\varphi$ -потенциале поверхности;

2) *нейтрализационная коагуляция*, происходящая в результате снижения по абсолютной величине заряда поверхности и, следовательно, электрического  $\varphi$ -потенциала поверхности частиц.

Тип коагуляции зависит как от свойств коллоида, так и от характера прибавляемых электролитов.

*Концентрационная коагуляция* наблюдается в зелях с высоким  $\varphi$ -потенциалом частиц при увеличении концентрации электролита, то есть ионной силы раствора. Этот механизм коагуляции осуществляется при действии индифферентных электролитов, не способных к специфической адсорбции. Добавление таких электролитов не изменяет величину  $\varphi$ -потенциала во внутренней обкладке двойного слоя. В этом случае коагу-



ляцию вызывают электростатический эффект сжатия двойного электрического слоя и связанное с ним уменьшение  $\zeta$ -потенциала. Действительно, приведенная толщина диффузной части ДЭС,  $\lambda$ , равна

$$\lambda = \left[ \frac{\varepsilon \varepsilon_0 RT}{2F^2 I} \right]^{1/2}, \quad (9.3)$$

где  $F$  – число Фарадея,  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды (для воды при 25°C  $\varepsilon = 78$ ),  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума, равная  $8.854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м,  $I$  – ионная сила раствора, равная полусумме произведений концентраций ионов на квадрат их заряда ( $I = 0.5 \sum_i c_i z_i^2$ ). Сжатие диффузного слоя является следствием

двух причин: 1) перемещения части противоионов из диффузного слоя в адсорбционный слой, что ведет к дополнительному снижению  $\zeta$ -потенциала; 2) подавления диффузии противоионов и уменьшения размытости диффузного слоя за счет увеличения ионной силы дисперсионной среды. Этот фактор является преобладающим для систем с сильно заряженными частицами.

Для концентрационной коагуляции значения порогов коагуляции обратно пропорциональны валентности коагулирующих ионов, взятых в шестой степени (закон шестой степени Дерягина)

$$Y = \frac{const}{z^6}, \quad (9.4)$$

где  $z$  – валентность иона-коагулятора. Это выражение находится в соответствии с эмпирическим правилом Шульце-Гарди.

*Нейтрализационная (адсорбционная) коагуляция* происходит в результате уменьшения  $\varphi$ -потенциала твердой поверхности и характерна для коллоидных систем со слабозаряженными частицами. Этот вид коагуляции вызывают электролиты, имеющие ион, способный к специфической адсорбции на поверхности частиц и заряженный противоположно им. Способность к специфической адсорбции резко возрастает с увеличением заряда иона-коагулятора. Такие ионы, находясь в адсорбционном слое, нейтрализуют заряд и снижают  $\varphi$ -потенциал. Параллельно идет снижение  $\zeta$ -потенциала. Специфическая адсорбция ионов может привести к перезарядке поверхности частиц, поэтому нейтрализационная коагуляция ограничена определенными пределами концентрации электролита. Потерю агрегативной устойчивости золями при специфической адсорбции ионов-коагуляторов объясняют не только снижением электрических потенциалов частицы, но и образованием на поверхности частиц менее растворимых или менее диссоциированных соединений. При этом уменьшается

взаимодействие частиц с растворителем и увеличивается поверхностное натяжение на границе частица – среда, что усиливает тенденцию к агрегации.

Порог нейтрализационной коагуляции обратно пропорционален квадрату величины заряда  $z$  иона-коагулятора

$$Y = \frac{const}{z^2}. \quad (9.5)$$

Таким образом, устойчивость лиофобных коллоидов в большинстве случаев изменяется параллельно с изменением  $\zeta$ -потенциала, поэтому величина  $\zeta$ -потенциала представляет собой важнейший электростатический фактор стабилизации данной дисперсной системы.

#### 9.4. Коллоидная защита

Устойчивость лиофобных золей к коагуляции возрастает в присутствии мыл и ВМС: белков, полисахаридов, синтетических полимеров, растворимых в воде, и т.д. Это проявляется в повышении значений порогов коагуляции у защищенного золя и невыполнении правила Шульце-Гарди.

Способность защищать золи от коагуляции количественно выражают *защитным числом*, равным числу миллиграммов сухого ВМС, защищающего 10 мл золя от коагуляции при приливании к золю 1 мл 10%-ного раствора NaCl.

В зависимости от природы золя защитное число называют "золотым", если оно относится к золю золота, "серебряным" – для золя серебра, "железным" – для золя  $Fe(OH)_3$  и т.д. Очевидно, что чем больше величина защитного числа, тем слабее защитное действие данного ВМС. Наиболее сильным защитным действием обладают белки: желатина, казеинат натрия (защитные числа 0.01 – 0.1), а более слабым – крахмал, декстрин, сапонины (защитные числа 20 – 45).

Механизм защитного действия можно объяснить тем, что макромолекулы ВМС адсорбируются на поверхности коллоидных частиц, создавая адсорбционные сольватные слои, которые повышают гидрофильность коллоидных частиц (рис. 9.4). Вследствие этого усиливается взаимодействие частица – растворитель. Сольватные слои обеспечивают большое раскливающее давление при сближении двух частиц и препятствуют их слипанию. Защитное действие усиливается, если в адсорбционном слое ВМС образуются гелеобразные структуры, обладающие повышенной прочностью и упругостью (это относится, например, к желатине).

Значение коллоидной защиты для биологии и фармации чрезвычайно велико. Принцип коллоидной защиты используют при получении колларгола, золей серебра, золота и т.д. Частицы золя серебра так хорошо

защищены, что не коагулируют даже при высушивании. Белки крови защищают капельки жира, холестерин и другие гидрофобные вещества от коагуляции. Понижение содержания защитного белка в организме приводит к отложению холестерина на стенках сосудов, образованию камней в почках, печени и т.п.

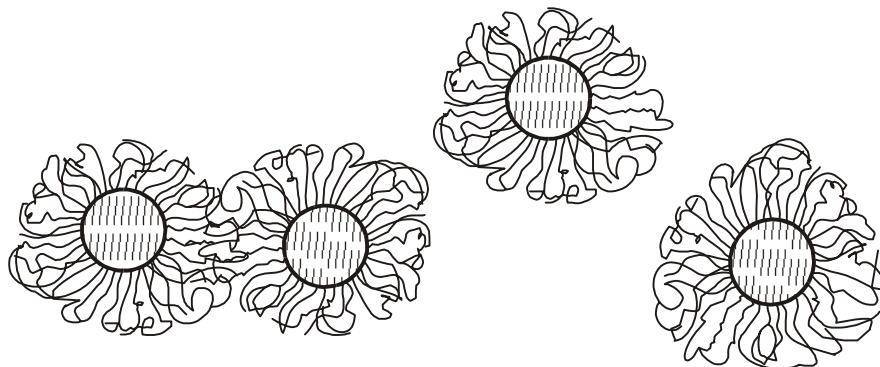


Рис. 9.4. Частицы лиофобного золя, защищенного ВМС.

Иногда при малых добавках ВМС наблюдается не повышение, а снижение устойчивости коллоидов. Это явление называется *сенсбилизацией*. Объяснить механизм сенсбилизации можно тем, что при малой концентрации ВМС на частицах образуется рыхлый адсорбционный слой, часть поверхности частиц остается свободной и возрастает вероятность адсорбции одной макромолекулы различными ее участками на двух частицах дисперсной фазы. Происходит коагуляция путем "сшивания" частиц.

### 9.5. ОБРАТИМОСТЬ КОАГУЛЯЦИИ. ПЕПТИЗАЦИЯ

Под пептизацией понимается превращение:

КОАГУЛЯТ → ЗОЛЬ

Происхождение термина "пептизация" (от греч. *peptos* – сваренный, переваренный) связано с тем, что это явление внешне напоминает гидролиз белков, происходящий под действием энзима пепсина. Пептизацию провести обычно легче, чем диспергирование, поскольку совершается работа не против сил химической связи, а против сил межмолекулярных.

Свежий (рыхлый) осадок переводят в золь путем обработки пептизаторами: раствором электролита, раствором поверхностно-активного вещества или растворителем. Под понятием "свежий" осадок понимается осадок рыхлой структуры, между частицами которого имеются прослойки дисперсионной среды независимо от продолжительности существования осадка. Слежавшиеся осадки со слипшимися частицами не поддаются диспергированию путем пептизации. Фактически пептизация – это не диспергирование, а дезагрегация имеющихся частиц. Различают три способа пептизации: 1) адсорбционная пептизация; 2) диссолюционная (или

химическая) пептизация; 3) промывание осадка растворителем (дисперсионной средой).

Выбор способа пептизации определяется условиями получения и свойствами осадка. Результатом пептизации во всех случаях должно быть разобщение частиц и распределение их по всему объему дисперсионной среды. Если коагуляция была адсорбционной, то есть произошла благодаря снижению потенциала поверхности по абсолютной величине, то в систему вводят раствор, содержащий потенциалопределяющие ионы, что должно способствовать воссозданию поверхностного заряда. Так, скоагулировавший золь иодида серебра пептизируют путем добавок растворов  $\text{AgNO}_3$  или  $\text{KI}$ .

Диссолюционная, или химическая, пептизация применяется также к осадкам, не имеющим ДЭС на своих частицах, в тех случаях, когда электролит-пептизатор отсутствует в готовом виде. В этом случае осадок на фильтре обрабатывают небольшой порцией реагента, растворяющего поверхностный слой зерен осадка, в результате образуется некоторое количество электролита, необходимого для пептизации остальной части осадка. Например, для образования электролита-пептизатора осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  следует обработать небольшим количеством раствора  $\text{HCl}$ . Образовавшийся оксохлорид  $\text{Fe}(\text{III})$   $\text{FeOCl}$  диссоциирует на ионы ( $\text{FeOCl} \rightleftharpoons \text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$ ) и служит пептизатором. Создавая ДЭС вокруг частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , пептизатор переводит их во взвешенное состояние. При этом способе пептизации важно, чтобы количество растворяющего реагента было небольшим, иначе может раствориться весь осадок и перейти в истинный молекулярно-ионный раствор. Пептизации путем промывания растворителем подвергают осадки, которые были получены в присутствии значительного избытка одного из реагентов. В этом случае на частицах осадка имеется ДЭС, но он сильно сжат за счет высокой концентрации электролита. При таком состоянии ДЭС кулоновские силы отталкивания между частицами осадка не проявляются. Для восстановления сил электростатического отталкивания частиц нормальной структуры ДЭС необходимо понизить концентрацию электролита в осадке. С этой целью осадок на фильтре промывают чистым растворителем или дисперсионной средой. Избыток электролита вымывается, и через фильтр начинает проходить устойчивый золь.

Во. Оствальд, изучая процесс пептизации, вывел эмпирически ряд закономерностей, которые названы *правилом осадков Оствальда*. Он установил, что для пептизации определенной массы осадка необходима вполне определенная оптимальная концентрация  $c'$  электролита-пептизатора. Графически это выражается кривой зависимости доли пептизированного осадка  $Q$  от концентрации стабилизатора (пептизатора)

(рис. 9.5, а), которая проходит через максимум, соответствующий оптимальному соотношению между массой взятого осадка и концентрацией электролита.

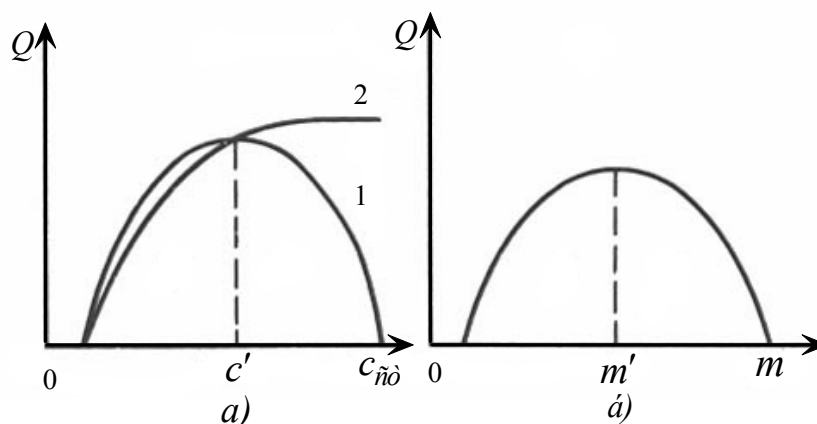


Рис. 9.5. Правило осадков Оствальда:  $Q$  – доля пептизированного осадка;  $c_{cm}$  – концентрация стабилизатора;  $m$  – масса взятого для пептизации осадка; а – опыт при  $m = \text{const}$ ; б – опыт при  $c_{cm} = \text{const}$ ; 1 – электролит (стабилизатор); 2 – ПАВ (стабилизатор).

При превышении этой концентрации электролита процесс пептизации смещается в сторону обратного процесса – коагуляции или агрегации частиц, так как избыток электролита сжимает ДЭС на частицах осадка и ухудшает условия дезагрегации. Следует отметить, что если пептизатором служит ПАВ, то для него отсутствует такое критическое значение концентрации и повышение содержания ПАВ не вредит пептизации. С другой стороны, при постоянной концентрации электролита доля пептизированного осадка повышается до максимальной величины при определенном соотношении массы  $m'$  взятого осадка и концентрации электролита (рис. 9.5, б). Чрезмерное увеличение массы осадка, внесенного в раствор электролита, ухудшает условия пептизации, в результате чего величина  $Q$  уменьшается. Это можно объяснить тем, что имеющегося электролита недостаточно для создания эффективного ДЭС на частицах осадка, взятого в избытке.

---

## ГЛАВА 10. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### 10.1. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем и растворов ВМС, как и газов, и молекулярных или ионных растворов, обнаруживаются в таких явлениях, как броуновское движение, диффузия, осмотическое давление. Частицы ультрамикроретерогенных систем (золей, аэрозолей) участвуют в тепловом движении и подчиняются всем молекулярно-кинетическим законам. Благодаря этому можно экспериментально определить размер, массу и концентрацию частиц дисперсной фазы.

*Броуновское движение* (название дано в честь английского ботаника Броуна, обнаружившего с помощью микроскопа непрерывное движение мелких частичек цветочной пыльцы, взвешенных в воде) проявляется в хаотическом и непрерывном движении частиц дисперсной фазы под действием ударов молекул растворителя (дисперсионной среды), находящихся в состоянии интенсивного теплового движения. В зависимости от размера частиц их движение может быть различным. Частицы коллоидной степени дисперсности, испытывая с разных сторон многочисленные удары молекул жидкости, могут перемещаться поступательно в самых разнообразных направлениях. Траектория движения таких частиц представляет собой ломаную линию совершенно неопределенной конфигурации. Перемещение частиц фиксируют, например, с помощью микросъемки.

Количественной мерой перемещения частицы при броуновском движении является величина среднего смещения (или сдвига) частицы  $\bar{\Delta}$  за некоторый промежуток времени  $t$ . Смещением или сдвигом частицы называют расстояние между проекциями начальной и конечной точек траектории на ось в выбранном направлении. Поскольку перемещение частиц может происходить в любом направлении, его характеризуют среднеквадратичным значением

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}}, \quad (10.1)$$

где  $n$  – число смещений (число отрезков ломаной линии);  $\Delta_i$  – отдельные проекции смещения частицы на ось. А. Эйнштейном и М. Смолуховским было показано, что среднее значение квадрата смещения частицы за время  $t$  равно

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{RT}{3\pi\eta r N_A} t, \quad (10.2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $\eta$  – вязкость среды;  $r$  – радиус взвешенных частиц;  $N_A$  – постоянная Авогадро;  $t$  – время.

Из уравнения Эйнштейна-Смолуховского следует, что величина  $\bar{\Delta}^2$  обратно пропорциональна радиусу частицы  $r$ . Это означает, что чем крупнее частица, тем меньше величина ее смещения. С увеличением размера частиц прежде всего прекращается поступательное броуновское движение, затем исчезает вращательное движение и остается колебательное.

## 10.2. Диффузия

*Диффузией* называют самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц по всему объему раствора или газа под влиянием броуновского движения.

Процесс диффузии идет самопроизвольно, поскольку он сопровождается увеличением энтропии системы. Равномерное распределение вещества в системе отвечает наиболее вероятному ее состоянию.

Количественно скорость диффузии описывается уравнением первого закона Фика (см. главу 4, раздел 4.7). Эйнштейном было показано, что коэффициент диффузии связан с размерами диффундирующих частиц уравнением

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}, \quad (10.3)$$

где  $r$  – радиус сферических частиц, размер которых много больше размера молекул растворителя. Единицы измерения  $D$ : м<sup>2</sup>/с. Его величина сильно зависит от размера частиц. Так, при 20 °С для сахарозы  $D = 4.6 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с, для высокомолекулярного полистирола  $D = 8.3 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с, для коллоидных частиц  $D = 5 \cdot 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с.

С помощью уравнения Эйнштейна можно определить размер частиц золь и молекулярную массу полимеров. Для этого надо лишь экспериментальным путем найти значение коэффициента диффузии  $D$ . Если макромолекула имеет форму клубка, то выражение для ее молекулярной массы  $M$  можно записать в виде  $M = \frac{4}{3}\pi r^3 N_A \rho$ , где  $\rho$  – плотность ВМС.

Откуда  $r^3 = \frac{3M}{4\pi N_A \rho}$ ; подставив  $r$  в уравнение (10.3), получаем

$$M = \frac{R^3 T^3}{162 \pi^2 \eta^3 N_A^2} \frac{\rho}{D^3}.$$

Для определения величины  $D$  необходимо измерить скорость изменения концентрации в слое раствора, в котором происходит диффузия. Этот метод основан на втором законе Фика

$$\frac{dc}{dt} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right). \quad (10.4)$$

Для одномерной диффузии второй закон Фика записывается в следующем виде

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (10.5)$$

Концентрацию чаще всего определяют оптическими методами, измеряя показатель преломления, оптическую плотность раствора и т.п.

В тех случаях, когда определение  $D$  по массе продиффундировавшего вещества затруднительно, коэффициент диффузии и радиус  $r$  можно вычислить по данным о среднем смещении частиц ( $\bar{\Delta}$ ), поскольку  $D$  связан с  $\bar{\Delta}$  зависимостью, вытекающей из уравнений (10.2) и (10.3)

$$\bar{\Delta}^2 = 2Dt. \quad (10.6)$$

### 10.3. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Механизм и основные закономерности *осмоса* рассматриваются в курсе физической химии (см. главу 2, раздел 2.4). Поэтому здесь достаточно напомнить, что при разделении двух растворов различной концентрации (или раствора и чистого растворителя) полупроницаемой мембраной возникает поток растворителя от раствора с меньшей концентрацией к большей, выравнивающий концентрации. В дальнейшем поток уравновешивается возникающим встречным градиентом давления. Этот процесс обусловлен, в термодинамической трактовке, ростом энтропии системы, а в кинетической, – избыточным числом ударов молекул растворителя о мембрану со стороны более разбавленного раствора.

Равновесное осмотическое давление для растворов неэлектролитов рассчитывают на основании закона Вант-Гоффа по уравнению

$$\pi = cRT, \quad (10.7)$$

где  $c$  – молярная концентрация. Применимо ли это уравнение к коллоидным растворам? Для ответа на этот вопрос необходимо прежде всего определить понятие *концентрации дисперсной системы*. Поскольку речь идет о кинетических явлениях, концентрацией следует считать число ки-



нетических единиц – коллоидных частиц – в единице объема системы, то есть ввести понятие *частичной концентрации дисперсной фазы*  $\nu$ . Тогда уравнение Вант-Гоффа можно записать так

$$\pi = \frac{\nu}{N_A} RT, \quad (10.8)$$

где  $N_A$  – постоянная Авогадро. Следовательно, осмотическое давление пропорционально числу частиц растворенного или диспергированного вещества в единице объема раствора и не зависит от природы и массы частиц. Частичные концентрации коллоидных растворов обычно очень малы по сравнению с растворами молекулярными. Поэтому и величины  $\pi$  коллоидных растворов столь же малы. Таким образом, в отношении осмоса не обнаруживается никаких принципиальных качественных различий между коллоидными и молекулярными растворами; основные закономерности едины, но большие количественные различия в величине концентрации приводят к слабому проявлению осмоса в коллоидных системах.

Для количественного изучения осмотического давления применяют специальные приборы – *осмометры*. Конструкция одного из них показана на рис. 10.1. При достижении равновесия уровни жидкостей, разделенных мембраной, окажутся различными. В случае низких концентраций золя его плотность  $\rho$  принимают равной плотности среды и осмотическое давление вычисляют по формуле

$$\pi = \Delta h \rho g, \quad (10.9)$$

где  $\Delta h$  – разность уровней золя и среды;  $g$  – ускорение силы тяжести.

На величину осмотического давления коллоидных растворов существенно влияет наличие в них ничтожных следов истинно растворенных низкомолекулярных примесей. Поэтому при измерении осмотического давления золь необходимо вводить поправки на *мембранное равновесие* (см. главу 3, раздел 3.2.4).

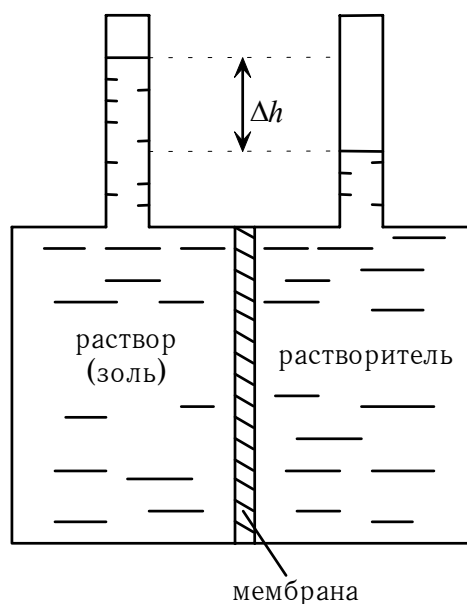


Рис. 10.1. Схема осмометра.

Неравномерное распределение низкомолекулярного электролита по обе стороны мембраны существенно влияет на величину измеряемого осмотического давления. В связи с этим осмотическое давление собственно коллоидных частиц может быть определено только при значительном превышении их концентрации над концентрацией истинного электролита во внешнем растворе (при  $c_1 \gg c_2$ ). При  $c_1 \ll c_2$  измеряемая величина осмотического давления составляет половину от осмотического давления коллоидных частиц. При промежуточных соотношениях концентраций в измеряемые значения осмотического давления необходимо вводить поправку, учитывающую мембранное равновесие.

Осмотическое давление растворов полимеров существенно отличается от растворов низкомолекулярных веществ вследствие большого различия в размерах молекул растворителя и полимера, а также гибкости макромолекул. Сегменты макромолекул в растворе ведут себя как самостоятельные кинетические единицы, поэтому осмотическое давление растворов ВМС сильно отличается от значения, вычисленного по уравнению Вант-Гоффа; при этом оно всегда больше теоретического. Чем больше гибкость макроцепи, тем больше это различие. Для растворов полимеров связь между осмотическим давлением и концентрацией имеет более сложный характер по сравнению с уравнением (10.8). В этом случае используется уравнение с вириальными коэффициентами

$$\frac{\pi}{cRT} = 1 + A_2c + A_3c^2 + \dots, \quad (10.10)$$

где константы  $A_2$  и  $A_3$  носят название второго и третьего вириальных коэффициентов.  $A_2$  зависит от молекулярной массы и строения макромолекул, растворителя, температуры. Для разбавленных растворов ВМС третий член ( $A_3c^2$ ) настолько мал, что им можно пренебречь.

Следует отметить, что осмотические явления обнаруживаются не только при наличии мембраны, препятствующей диффузии растворенных и диспергированных веществ. Подобные явления отмечают и в других системах, имеющих ограничения для свободного перемещения коллоидных частиц или макромолекул полимеров, например в гелях, студнях, ионообменных адсорбентах, где частицы взаимно фиксированы в виде ажурной пространственной сетки.

#### 10.4. СЕДИМЕНТАЦИЯ. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

*Седиментацией* (от лат. *sedimentum* – осадок) называют процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под

действием силы тяжести. Всплывание частиц (например, капель в эмульсиях) носит название *обратной седиментации*.

Скорость оседания частиц не зависит от их природы, а определяется размером частиц, разностью плотностей частиц  $\rho$  и среды  $\rho_0$  и вязкостью среды  $\eta$ . Скорость оседания сферических частиц с радиусом  $r$  равна

$$v = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta}, \quad (10.11)$$

где  $g$  – ускорение силы тяжести. Если частицы легче среды (например, капли масла в эмульсиях), то разность  $(\rho - \rho_0)$  имеет знак минус и, согласно тому же закону, частицы всплывают, а не оседают. Измерив скорость оседания частиц, можно по уравнению (10.11) вычислить радиус частиц. На этом основан седиментационный анализ размеров грубодисперсных частиц в порошках, суспензиях, эмульсиях, различных взвесьях и т.д. Размер (радиус) частиц вычисляют по формуле

$$r = K\sqrt{v}, \quad (10.12)$$

где  $K = \sqrt{9\eta/[2(\rho - \rho_0)g]}$ .

Для частиц произвольной формы уравнение (10.12) дает эквивалентный радиус  $r$  (радиус сферической частицы, оседающей с той же скоростью). Из уравнений (10.11) и (10.12) следует, что на скорость оседания частиц можно влиять, изменяя плотность и вязкость среды. Способность к седиментации часто выражают через константу седиментации, величина которой определяется как отношение скорости оседания  $v$  к ускорению свободного падения  $g$

$$S_{сед} = \frac{v}{g}. \quad (10.13)$$

Единицей измерения константы седиментации является сведберг ( $1 \text{ Сб} = 10^{-13} \text{ с}$ ). Константа седиментации, как и скорость оседания, зависит от размеров частиц, их плотности и плотности среды, температуры.

Величина, обратная константе седиментации, является мерой кинетической устойчивости дисперсной системы

$$1/S_{сед} = g/v. \quad (10.14)$$

В реальных системах частицы обычно неоднородны по размерам. В задачу седиментационного анализа входит определение распределения частиц по размерам, то есть относительного содержания различных фракций в полидисперсной системе. *Фракцией* называют совокупность частиц, имеющих размеры, лежащие в определенных интервалах, например фракция 1-5 мкм, фракция 6-10 мкм и т.д.

Определение дисперсного состава суспензий, порошков, аэрозолей и других микрогетерогенных систем основано на разнообразных седиментометрических методах дисперсионного анализа. К ним относят: отмучивание – разделение суспензии на фракции путем многократного отстаивания и сливания; измерение плотности столба суспензии, изменяющейся вследствие седиментации частиц суспензии; пофракционное (дробное) оседание; метод отбора массовых проб – один из наиболее достоверных; накопление осадка на чашке весов; электрофотоседиментометрия, основанная на изменении интенсивности пучка света, проходящего через столб суспензии, о чем судят по измерениям оптической плотности; седиментометрия в поле центробежных сил, основанная на применении центрифуг. В целом методы седиментометрии охватывают диапазон дисперсности от  $10^{-8}$  до  $10^{-4}$  м, включающий коллоидные, микрогетерогенные и некоторые грубодисперсные системы.

Для успешного проведения седиментометрического анализа должно выполняться условие независимого движения каждой частицы. Этого достигают, применяя разбавленные системы, а в некоторых случаях добавляя стабилизаторы, препятствующие слипанию частиц.

Известны и применяются в практике различные приборы – седиментометры. Например, ряд приборов позволяет проводить анализ по методу накопления осадка на чашечке весов (метод предложен Оденом). Принцип метода состоит в том, что через определенные интервалы времени взвешивают чашку, опущенную в суспензию, и по нарастанию ее массы судят о соотношении различных фракций в суспензии.

Широкое применение для взвешивания чашки с осадком получили торсионные весы. Проведение седиментометрического анализа основано на том, что по мере оседания частиц их масса на чашке увеличивается вначале быстро, так как прежде всего оседают наиболее тяжелые частицы, затем все медленнее. При этом каждая фракция считается монодисперсной.

По данным взвешивания осадка получают кривую седиментации, которая выражает зависимость количества осадка  $q$  от времени осаждения  $\tau$ . Для монодисперсной системы (рис. 10.2, а) угол наклона прямолинейного участка кривой определяется скоростью оседания частиц и связан с их размером. Точка перегиба позволяет определить время полного оседания суспензии  $\tau_1$ , которое в свою очередь, дает возможность найти скорость оседания частиц  $v = h/\tau_1$ , где  $h$  – высота столба суспензии над чашкой весов. С помощью уравнения (10.12) можно определить размер частиц суспензии.

Для бидисперсной системы седиментационная кривая имеет более сложный вид (рис. 10.2, б). Можно представить себе, что частицы каждой

из двух фракций, выпадающие с постоянной скоростью, дают две прямых  $OA$  и  $OB$ , с различными угловыми коэффициентами, в соответствии с размерами частиц и концентрацией каждой фракции. Однако при совместном оседании обеих фракций мы наблюдаем не эти прямые в отдельности, а суммарную линию седиментации, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс является суммой тангенсов углов наклона обеих прямых ( $OA$  и  $OB$ ). В момент полного выпадения фракции, состоящей из частиц больших размеров, эта суммарная линия получает излом (в точке  $A'$ ) и далее идет параллельно прямой  $OB$ , выражающей скорость оседания частиц фракции меньших размеров. В момент окончания оседания второй фракции на графике в точке  $B'$  обнаруживается второй излом, после которого прямая идет параллельно оси абсцисс.

По кривой седиментации оказывается возможным построить прямые осаждения для каждой фракции в отдельности, которые, как было уже сказано, не могут быть получены непосредственно на опыте.

В самом деле, из рис. 10.2, б нетрудно видеть, что, продолжая отрезок  $A'B'$  линии седиментации до пересечения с осью ординат и проводя из точки пересечения  $y$  прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения ее с линией  $A'A''$ , мы получим конечную точку  $A$  прямой осаждения фракции, состоящей из крупных частиц. Проводя из начала координат линию  $OB$ , параллельную линии  $yB'$ , до пересечения с линией  $B'B''$ , получим прямую осаждения фракции, состоящей из мелких частиц, с конечной точкой  $B$ .

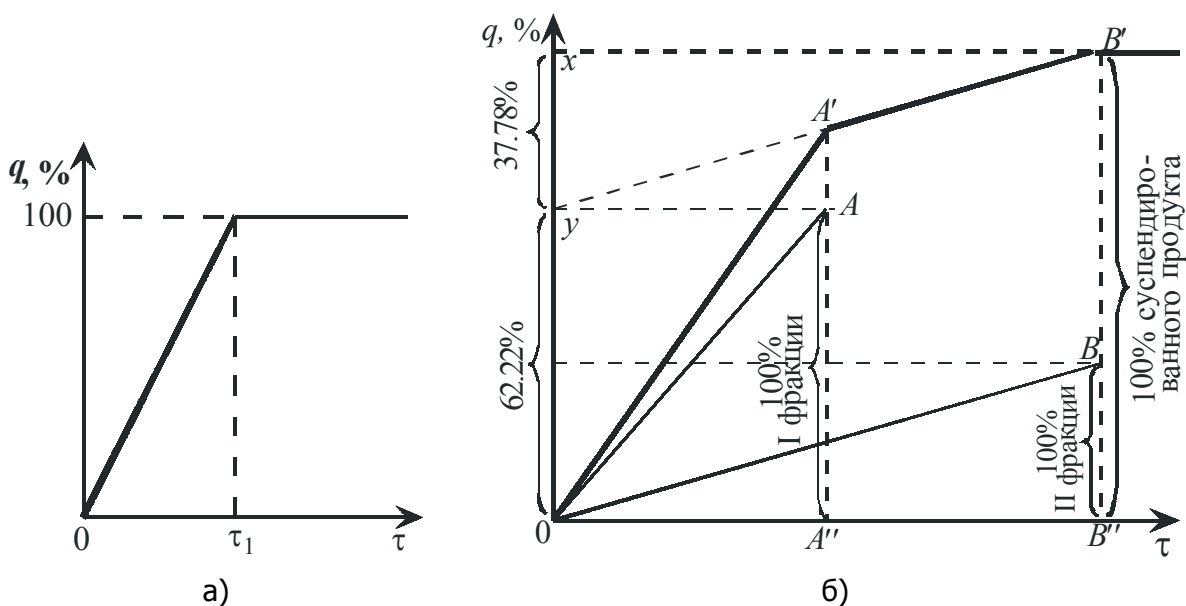


Рис. 10.2. Кривые осаждения монодисперсной (а) и бидисперсной (б) суспензий.

Если ординаты конечных точек  $A$  и  $B$  прямых осаждения обеих фракций выражают общее количество (по массе) этих фракций, то очевидно, что ордината точки  $B'$  суммарной линии выражает общее количество обеих фракций (100%) суспендированного вещества. Легко понять, что отрезки  $Oy$  и  $yx$  дают относительное содержание каждой фракции в процентах от общего количества суспендированного вещества.

Если рассчитать по уравнению (10.12) радиусы частиц обеих фракций, пользуясь для вычисления скорости временем полного выпадения каждой фракции (временем, соответствующим появлению изломов на суммарной линии седиментации), то можно построить диаграмму распределения частиц в суспензии.

Совершенно аналогично можно рассуждать и в случае тридисперсной суспензии.

На практике обычно приходится иметь дело с полидисперсными суспензиями с такими разнообразными размерами частиц, что невозможно установить истинное количество фракций, обладающих одинаковыми по размерам частицами. Поэтому получаемые при седиментационном анализе линии, выражающие скорость оседания суспензии, не являются прямыми и не имеют никаких изломов, чаще всего это плавные кривые (рис. 10.3).

При проведении седиментационного анализа полидисперсной системы к ряду точек седиментационной кривой проводят касательные и продолжают их до пересечения с осью ординат. Время выпадения каждой фракции и размер частиц определяются по координатам точек, к которым проводят касательные, массу фракций – по отрезкам, отсекаемым касательными на оси ординат. Рассчитывают средний размер частиц каждой выделенной фракции. Кривую можно разбить на любое число отрезков, отвечающих фракциям частиц заданного размера.

Для характеристики фракционного состава суспензии строят интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам, показывающие массовую долю каждой фракции (рис. 10.4).

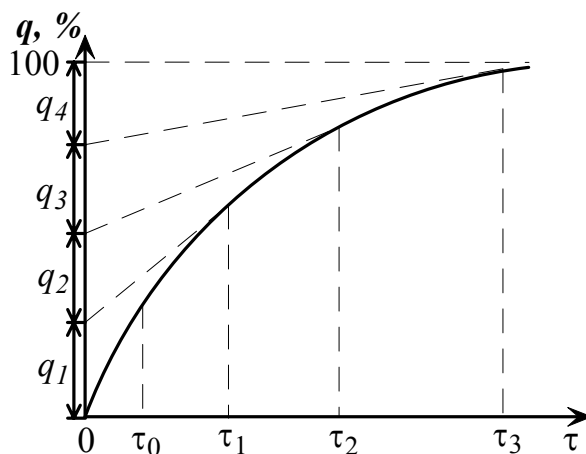


Рис. 10.3. Кривая осаждения полидисперсной суспензии:  $q_1$  – количество самой крупной фракции с размерами частиц от  $r_{\max}$  до  $r_1$ ;  $q_2$  – количество фракции с размерами частиц от  $r_1$ , соответствующего  $\tau_1$ , до  $r_2$ , соответствующего  $\tau_2$ , и т.д.

Точки на интегральной кривой показывают содержание фракции от какого-либо определенного размера до максимального размера частиц в системе. Так точка  $A$  показывает, что фракции с размером частиц от  $r_1$  до  $r_{\max}$  содержится  $q_1$  % (рис. 10.4, а).

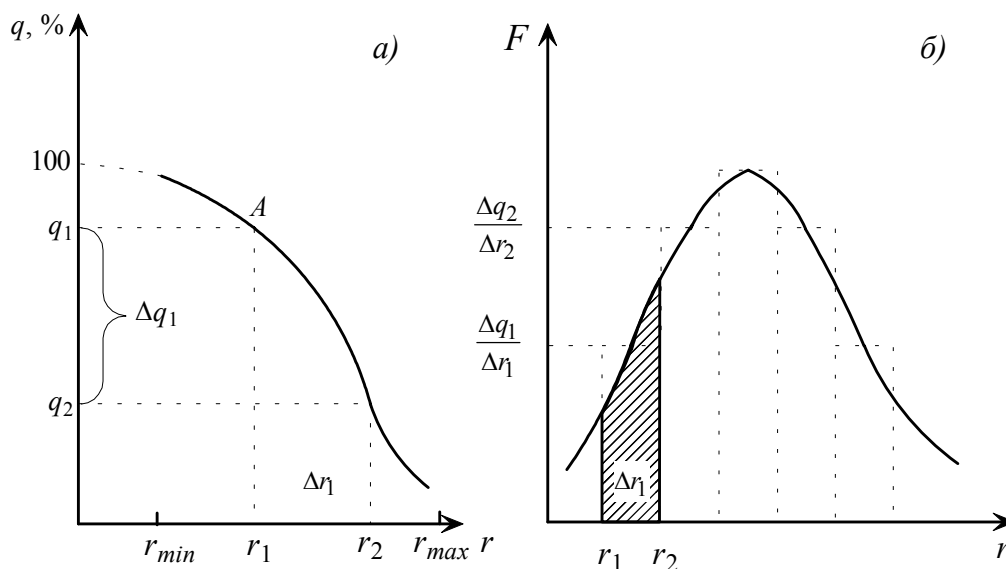


Рис. 10.4. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения частиц по радиусам.

Положение максимума на дифференциальной кривой распределения указывает на радиус частиц, которые содержатся в суспензии в максимальном количестве. Чем выше максимум и чем меньше интервал радиусов частиц на кривой, тем ближе суспензия к монодисперсной. Полидисперсные системы характеризуются широким размытым максимумом и значительным интервалом радиусов частиц.

Доля фракции от общей массы осадка с частицами, радиус которых лежит в интервале от  $r_1$  до  $r_2$ , может быть найдена как отношение площади, ограниченной дифференциальной кривой, ординатами  $r_1$  и  $r_2$  и осью абсцисс, ко всей площади, ограниченной кривой и осью абсцисс (рис. 10.4, б).

## 10.5. СЕДИМЕНТАЦИОННО-ДИФФУЗИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

Процесс седиментации постепенно приводит дисперсную систему к упорядоченному состоянию, так как оседающие частицы располагаются в соответствии с их размерами (в нижних слоях преобладают крупные, затем более мелкие). Через какой-то промежуток времени все частицы могли бы осесть, как бы малы они ни были. Однако этому противодействуют броуновское движение и диффузия, стремящиеся распределить частицы равномерно по всему объему дисперсионной среды. Между процессами

седиментации и диффузии устанавливается равновесие, характеризующееся неоднородным распределением частиц по высоте столба. Мелкие частицы сильнее испытывают влияние диффузии и располагаются в основном в верхних слоях, более крупные частицы под действием силы тяжести располагаются в нижних слоях. Установившееся состояние системы называют *седиментационно-диффузионным равновесием*. Равновесное распределение частиц по высоте описывается уравнением

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = -\frac{V(\rho - \rho_0)}{k_B T} gh, \quad (10.15)$$

где  $n_1$  – концентрация частиц на высоте  $h_1$  от дна сосуда, в котором находится система;  $n_2$  – то же, на высоте  $h_2$ ;  $\rho$  – плотность частиц;  $\rho_0$  – плотность среды;  $V$  – объем частицы. Уравнение, характеризующее распределение частиц в центробежном поле, имеет следующий вид

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{V(\rho - \rho_0)\omega^2(x_1^2 - x_2^2)}{k_B T}, \quad (10.16)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – частичные концентрации на расстояниях  $x_1$  и  $x_2$  от оси вращения.

Если при установившемся седиментационно-диффузионном равновесии основная масса частиц дисперсной фазы за сравнительно короткое время окажется в осадке, систему считают кинетически (седиментационно) неустойчивой. Это характерно для микрогетерогенных систем (суспензий, эмульсий и т. п.). Если же частицы в основном остаются во взвешенном состоянии, система является кинетически (седиментационно) устойчивой. К таким системам относятся ультрамикроретерогенные системы – коллоидные растворы (золи).

### 10.6. УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ ЗОЛЕЙ И РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Для проведения седиментометрического анализа кинетически устойчивых систем (золей, растворов ВМС) с целью определения размеров и массы их частиц недостаточно силы земного тяготения. Последнюю заменяют более значительной центробежной силой центрифуг и ультрацентрифуг. Идея этого метода принадлежит А. В. Думанскому (1912), который впервые применил центрифугу для осаждения коллоидных частиц. Затем Т. Сведберг разработал специальные центрифуги с огромным числом оборотов, названные ультрацентрифугами. В них развивается центробежная сила свыше 250000  $g$ . Современная ультрацентрифуга представляет собой сложный аппарат, центральной частью которого является ротор (с частотой вращения 60000 об/мин и выше), с тончайшей регули-



ровкой температуры и оптической системой контроля за процессом осаждения. Скорость седиментации частиц в ультрацентрифуге рассчитывают также по уравнению (10.11), заменяя в нем  $g$  на  $\omega^2 x$ , где  $\omega$  – угловая скорость вращения ротора;  $x$  – расстояние от частицы до оси вращения. Константа седиментации в этом случае определяется уравнением

$$S_{ced} = \frac{dx/dt}{\omega^2 x}, \quad (10.17)$$

где  $x$  – расстояние от частицы до оси вращения,  $\omega$  – угловая скорость вращения ротора,  $\omega^2 x$  – угловое ускорение. При стационарном движении частицы в ультрацентрифуге центробежная сила, действующая на частицу, уравновешивается силой трения

$$V(\rho - \rho_0)\omega^2 x = B \frac{dx}{dt}, \quad (10.18)$$

где  $V$  – объем частицы;  $\rho$  – плотность частиц;  $\rho_0$  – плотность среды;  $B$  – коэффициент трения. Откуда получаем

$$d \ln x = \frac{V(\rho - \rho_0)\omega^2}{B} d\tau \quad \text{и} \quad \ln \frac{x}{x_0} = \frac{V(\rho - \rho_0)\omega^2 \tau}{B}, \quad (10.19)$$

где  $x_0$  – начальное расстояние частицы от центра вращения.

В ультрацентрифуге оседают не только частицы высокодисперсных золей, но и макромолекулы белков и других ВМС, что позволяет проводить определение их молекулярной массы и размеров частиц. В соответствии с основным уравнением равномерного движения частицы имеем

$$\frac{V(\rho - \rho_0)}{B} = \frac{dx/dt}{\omega^2 x}. \quad (10.20)$$

Правая часть этого уравнения равна отношению скорости частицы к центробежному ускорению, то есть является константой седиментации

$$S_{ced} = \frac{dx/dt}{\omega^2 x} \quad \text{и} \quad \frac{V(\rho - \rho_0)}{B} = S_{ced}. \quad (10.21)$$

Коэффициент трения может быть рассчитан из данных по коэффициенту диффузии растворенного вещества ( $D$ )

$$B = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{D}. \quad (10.22)$$

С учетом этого имеем

$$VN_A(\rho - \rho_0) = \frac{RT}{D} S_{ced}. \quad (10.23)$$

Так как произведение  $VN_A$  равно молярному объему ( $\bar{V}_2^o$ ) растворенного вещества, а  $VN_{Ap}$  – его молярной массе ( $M_2$ ), то

$$M_2 - V_2^o \rho_o = \frac{RTS_{сед}}{D} \text{ и } M_2 = \frac{RTS_{сед}}{(1 - V_2^{y\partial} \rho_o)D}, \quad (10.24)$$

$V_2^{y\partial} = \frac{V_2^o}{M_2}$  – удельный объем растворенного вещества; для большинства

белков он имеет значение около 0.74. Уравнение (10.24) называют *уравнением Сведберга*. Таким образом, определяя скорость движения растворенного вещества в ультрацентрифуге, можно найти константу седиментации и, зная коэффициенты диффузии, можно определить молекулярную массу макромолекул в растворе.

Ультрацентрифуги являются незаменимым средством изучения дисперсности коллоидных систем, определения размеров и формы частиц, процессов ассоциации, а также важнейшим средством для препаративного разделения и выделения фракций, которые отличаются по свойствам. Такой метод может быть применен для разделения вирусов, белков, нуклеиновых кислот.

## ГЛАВА 11. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### 11.1. Вязкость. Закон вязкого течения Ньютона

*Реология* – это наука, теоретически и экспериментально устанавливающая основные закономерности деформирования и течения тел. Реология изучает механические свойства систем по проявлению деформации под действием внешних напряжений. В коллоидной химии методы реологии используют для исследования структуры и описания вязкотекучих свойств дисперсных систем.

Термин *деформация* означает относительное смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность. Деформацию делят на *упругую* и *остаточную*. При упругой деформации структура тела полностью восстанавливается после снятия нагрузки (напряжения); остаточная деформация необратима, изменения в системе остаются и после снятия нагрузки. Остаточная деформация, при которой не происходит разрушения тела, называется *пластической*.

Среди упругих деформаций различают *объемные* (растяжение, сжатие), *сдвиговые* и *деформации кручения*. Они характеризуются количественно относительными (безразмерными) величинами. Например, деформация сдвига определяется относительным сдвигом (рис. 11.1) под действием напряжения  $P$ :

$$\gamma = y/x = \operatorname{tg}\alpha \quad \text{или} \quad \gamma = dy/dx, \quad (11.1)$$

где  $y$  – смещение верхнего слоя;  $x$  – высота, на протяжении которой происходит смещение.

Как следует из рис.11.1, относительный сдвиг равен тангенсу угла сдвига  $\alpha$ .

Напряжение, вызывающее деформацию тела, определяется отношением силы к площади, на которую она действует. Действующая сила может быть разложена на две составляющие: нормальную, направленную перпендикулярно к поверхности тела, и тангенциальную (касательную), направленную по касательной к этой поверхности. Соответственно различают два вида напряжений: нормальные и тангенциальные, которым отвечают два основных вида деформа-

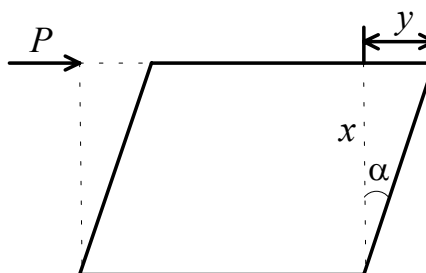


Рис 11.1. Схематическое изображение деформации сдвига.

ции: *растяжение* (или *сжатие*) и *сдвиг*. Единицы измерения напряжения,  $P$  – Па.

К реологическим свойствам относят вязкость и текучесть. *Вязкостью* ( $\eta$ ) называют коэффициент внутреннего трения между слоями данного вещества (жидкости или газа), движущимися относительно друг друга. Текучесть обратна величине вязкости:  $\tau = 1/\eta$ . Если вязкость характеризует сопротивление жидкости движению, то текучесть – ее подвижность под влиянием внешних воздействий.

Реологические свойства вещества зависят от его природы и физического состояния и проявляются по-разному у веществ в жидком, твердом и промежуточном (переходном) состояниях. Вязкость является результатом межмолекулярного взаимодействия, и она тем выше, чем больше силы молекулярного притяжения. Поэтому вязкость полярных веществ всегда больше, чем неполярных.

Зависимость реологических свойств от различных факторов выражают графически в виде реологических кривых (кривых течения):  $\eta = f(p)$  или  $v = f(p)$ , где  $v$  – скорость течения жидкости;  $p$  – давление.

Если приложить силу к жидкости, она начинает течь. После прекращения действия силы жидкость не возвращается в первоначальное состояние. Следовательно, течение жидкостей приводит к необратимой деформации.

Для жидкостей характерны два основных типа течения: *ламинарное* и *турбулентное*.

Ламинарным называют течение жидкости в виде параллельных слоев, не перемешивающихся между собой. Примером ламинарно текущей жидкости может служить спокойная равнинная река.

Турбулентное течение – это бурное течение, сопровождающееся образованием завихрений, воронок и взаимным перемешиванием слоев жидкости (подобно горной реке). Рассматриваемые нами закономерности вязкости будут относиться только к ламинарному режиму течения.

По реологическим свойствам системы классифицируют на жидкообразные и твердообразные. Отличительной особенностью жидкостей является способность к течению при сколь угодно малых давлениях, предел текучести (критическое (предельное) напряжение сдвига) для них равен нулю ( $P_{i\delta\dot{\alpha}\ddot{\alpha}} = 0$ ). Для твердообразных систем –  $P_{i\delta\dot{\alpha}\ddot{\alpha}} > 0$ .

Жидкости подразделяют на *ньютоновские* и *неньютоновские*. К ньютоновским относятся жидкие системы, для которых характерно подчинение закону вязкости, установленному И. Ньютоном (1687).

**Закон Ньютона.** Представим себе жидкость, ламинарно текущую через цилиндрический капилляр. Сила  $F$ , приложенная к жидкости (например, сила тяжести), заставляет ее двигаться со скоростью  $v$ . Однако не вся жидкость, заключенная в капилляре, движется с одинаковой скоростью. Скорость изменяется с увеличением расстояния от стенок капилляра и имеет максимальное значение в центре капилляра, уменьшаясь до нуля за счет сил адгезии в слое, соприкасающемся со стенками капилляра. Если для каждого слоя жидкости, отстоящего от соседнего на расстояние  $dx$ , изобразить направление и скорость течения вектором и соединить концы векторов плавной кривой, получим профиль скоростей в капилляре. Для ньютоновских жидкостей профиль скоростей представляет собой параболу (рис. 11.2).

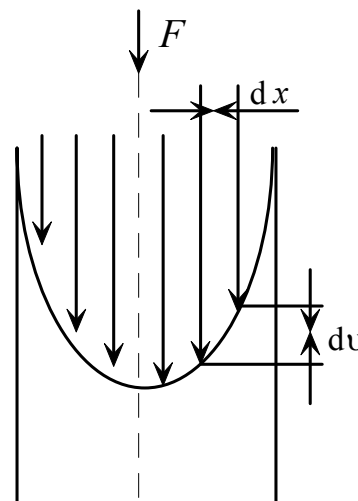


Рис. 11.2. Параболический профиль скоростей при течении жидкостей в цилиндрическом капилляре.

Закон Ньютона выражает равновесие между приложенной силой  $F$  и силой сопротивления жидкости течению при установившемся равномерном ее движении и постулируется так: сила внутреннего трения, проявляющаяся при перемещении одного слоя жидкости относительно другого, прямо пропорциональна градиенту относительной скорости этого перемещения и поверхности слоев. Математическая запись закона Ньютона такова

$$F = \eta s \frac{dv}{dx}, \quad (11.2)$$

где  $F$  – сила, действующая на поверхность слоя в направлении, противоположном его движению;  $s$  – площадь соприкасающихся слоев жидкости;  $dv/dx$  – градиент скорости течения;  $\eta$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы жидкости и являющийся одной из важнейших ее характеристик (его называют коэффициентом вязкости или просто вязкостью). Из уравнения (11.2) легко выяснить физический смысл вязкости  $\eta$ , задавшись условиями, что  $s=1$  и  $dv/dx=1$ . Тогда можно записать

$$F = \eta. \quad (11.3)$$

Согласно полученному выражению, коэффициент вязкости (или просто вязкость) равен силе сопротивления (трения) между слоями жидкости при

площади соприкасающихся слоев жидкости, равной единице, и градиенте скорости течения между слоями, равном единице. Единицей измерения вязкости в СИ является Н·с/м<sup>2</sup> или Па·с.

Уравнению Ньютона (11.2) можно придать другой вид, разделив обе части его на  $s$

$$P = \frac{F}{s} = \eta \frac{du}{dx}, \quad (11.4)$$

где сила  $F/s$ , приложенная к единице площади  $s$  соприкасающихся движущихся слоев жидкости, представляет напряжение сдвига  $P$ .

При плоскопараллельном движении двух слоев жидкости происходит сдвиг одного слоя относительно другого. Если скорость движения слоев жидкости обозначить через  $dy/dt$  и учесть, что координата  $x$  и время  $\tau$  являются независимыми переменными, то с помощью изменения порядка дифференцирования можно получить следующее соотношение

$$du/dx = d^2 y / (dx d\tau) = d\gamma / d\tau = \dot{\gamma}, \quad (11.5)$$

где  $\dot{\gamma} = d\gamma/d\tau$  – скорость деформации сдвига. Единицы измерения величины  $\dot{\gamma}$  – с<sup>-1</sup>.

Таким образом, закон Ньютона можно сформулировать еще следующим образом: напряжение сдвига пропорционально скорости деформации (или скорость деформации пропорциональна напряжению сдвига)

$$P = \eta \dot{\gamma}. \quad (11.6)$$

Реологические свойства идеальных жидкостей однозначно характеризуются вязкостью. Ее определение дается уравнениями (11.4) и (11.6).

График зависимости  $P$  от  $\dot{\gamma}$  представляет собой прямую, выходящую из начала координат, тангенс угла наклона этой прямой к оси  $\dot{\gamma}$  равен вязкости жидкости, а к оси  $P$  – величине её текучести.

Величина деформации жидкости зависит от времени действия напряжения. Так как

$$\dot{\gamma} = P/\eta \text{ или } d\gamma/d\tau = P/\eta$$

то

$$\gamma = \frac{P}{\eta} \tau, \quad (11.7)$$

то есть деформация при постоянном напряжении  $P$  пропорциональна времени действия этого напряжения. Идеальные жидкости способны течь

(деформироваться) под действием очень малых внешних нагрузок до тех пор, пока они действуют.

Ньютоновскими или нормально вязкими называют жидкости, вязкость которых не зависит ни от приложенного давления, ни от градиента скорости (в условиях равномерного ламинарного течения) и является постоянной величиной в соответствии с законом Ньютона

$$\eta = P/(dv/dx) = const. \quad (11.8)$$

Течение неньютоновских жидкостей не следует закону Ньютона, их вязкость зависит от напряжения сдвига.

## 11.2. УРАВНЕНИЕ ПУАЗЕЙЛЯ

На основе экспериментальных данных по измерению скорости вытекания жидкостей из капилляров Ж. Пуазейль получил эмпирическое уравнение, согласно которому объем  $V$  жидкости, вытекающей из капилляра, прямо пропорционален константе  $K$ , зависящей от длины  $l$  и радиуса  $r$  капилляра, давлению  $p$ , под которым жидкость продавливается через капилляр, времени вытекания  $t$  и обратно пропорционален вязкости

$$V = \frac{\pi r^4}{8l} \frac{pt}{\eta} = K \frac{pt}{\eta}. \quad (11.9)$$

Уравнение Пуазейля применимо в области невысоких давлений, где течение жидкостей ламинарно. Оно показывает, что для нормально вязкой жидкости скорость истечения из капилляра прямо пропорциональна напряжению сдвига. Из закона Пуазейля следует, что для ньютоновской жидкости справедливо выражение

$$\eta = \frac{K}{V} pt = const. \quad (11.10)$$

Вязкость  $\eta$ , рассчитанную из уравнений Ньютона и Пуазейля, называют динамической вязкостью. На практике часто пользуются величиной относительной вязкости  $\eta/\eta_0$  (отношением вязкости раствора к вязкости чистого растворителя при той же температуре) и удельной вязкости  $(\eta - \eta_0)/\eta_0$ , представляющей собой относительное увеличение вязкости растворителя за счет введения растворенного вещества. Относительная и удельная вязкость – безразмерные величины.

### 11.3. Вязкость коллоидных растворов

Вязкость жидкостей может сильно изменяться в присутствии растворенных или диспергированных компонентов. Вязкость большинства гидрофобных зелей и суспензий при малых концентрациях почти не отличается от вязкости чистого растворителя, и такие растворы подчиняются законам Ньютона и Пуазейля. Однако по мере увеличения концентрации дисперсной фазы вязкость золя или суспензии даже в области подчинения законам Ньютона и Пуазейля становится больше вязкости чистого растворителя. Это объясняется тем, что частицы дисперсной фазы преграждают путь слоям движущейся жидкости, которой приходится обтекать частицы (рис. 11.3).

Траектория течения жидкости искривляется, удлиняется и в единицу времени вытекает меньший объем жидкости. Этот эффект еще больше усиливается при удлиненной форме дисперсных частиц, которые могут вращаться вокруг своей поперечной оси (как пропеллер) под влиянием движущейся жидкости. Вращающаяся частица занимает больший кажущийся объем в системе, чем неподвижная, и это вызывает более резкое отличие вязкости коллоидного раствора от вязкости чистого растворителя.

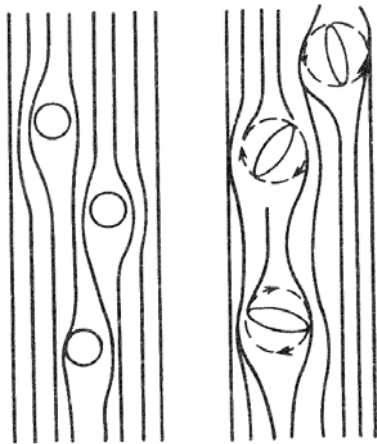


Рис. 11.3. Нарушение нормального течения жидкости частицами разной формы.

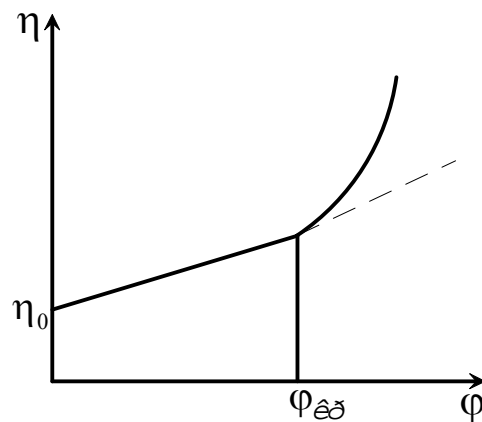


Рис. 11.4. Влияние объемной концентрации взвешенных частиц на вязкость дисперсной системы.

А. Эйнштейн установил зависимость вязкости раствора от концентрации взвешенных частиц. При этом он исходил из допущений, что частицы дисперсной фазы удалены друг от друга, имеют одинаковые размер и форму и между ними отсутствует взаимодействие, а также что они велики по сравнению с частицами растворителя. Тогда

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi), \quad (11.11)$$

где  $\eta$  – вязкость раствора;  $\eta_0$  – вязкость растворителя;  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от формы частиц;  $\varphi$  – объемная доля дисперсной фазы.



Для сферических частиц  $\alpha = 2.5$ , для удлинённых  $\alpha > 2.5$ . Величина  $\varphi$  может быть выражена отношением суммарного объема всех частиц дисперсной фазы к общему объему всей системы

$$\varphi = V_{\text{дисперсной фазы}} / (V_{\text{дисперсной фазы}} + V_{\text{дисперсионной среды}}) \quad (11.12)$$

Графически уравнение Эйнштейна выражается прямой в координатах  $\eta - \varphi$  (рис. 11.4). При превышении некоторой критической величины объемной доли  $\varphi_{кр}$  экспериментальные данные расходятся с теоретическими. Уравнение Эйнштейна применимо для зелей и разбавленных суспензий, у которых частицы дисперсной фазы не взаимодействуют с дисперсионной средой (лиофобные системы).

### 11.4. АНОМАЛИЯ ВЯЗКОСТИ

Аномалия вязкости заключается в отклонении течения от законов Ньютона и Пуазейля. Вязкость неньютоновских жидкостей зависит от напряжения сдвига. В свою очередь, они подразделяются на *стационарные*, реологические свойства которых не изменяются со временем, и *нестационарные*, для которых эти характеристики зависят от времени. Среди неньютоновских стационарных жидкостей различают *псевдопластические* и *дилатантные*.

Экспериментальные исследования показали, что графические зависимости между напряжением сдвига и скоростью деформации, представленные в логарифмических координатах, для стационарных жидкообразных систем часто оказываются линейными и различаются только тангенсом угла наклона прямой. Поэтому общую зависимость напряжения сдвига от скорости деформации можно выразить в виде степенной функции

$$P = k \dot{\gamma}^n, \quad (11.13)$$

где  $k$  и  $n$  – постоянные, характеризующие данную жидкообразную систему.

Ньютоновская вязкость  $\eta$  неньютоновской стационарной жидкости определяется уравнением

$$\eta = P / \dot{\gamma} = k \dot{\gamma}^{n-1}. \quad (11.14)$$

Типичные зависимости скорости деформации жидкообразных тел от напряжения (*кривые течения*, или *реологические кривые*) представлены на рис. 11.5.

Если  $n = 1$ , жидкость является ньютоновской и константа  $k$  совпадает со значением ньютоновской вязкости (кривая 1 на рис. 11.5). Таким образом, отклонение  $n$  от единицы характеризует степень отклонения

свойств жидкости от ньютоновских. Для псевдопластических жидкостей ( $n < 1$ ) характерно снижение ньютоновской вязкости с ростом скорости деформации сдвига (кривая 2 на рис. 11.5). Для дилатантных жидкостей  $n > 1$  и ньютоновская вязкость растет с увеличением скорости деформации сдвига (кривая 3 на рис. 11.5).

Разбавленные дисперсные системы с изометрическими частицами обычно представляют собой ньютоновские жидкости. К псевдопластическим жидкостям относятся суспензии, содержащие асимметричные частицы, и растворы полимеров, например производные целлюлозы. По мере роста напряжения сдвига частицы суспензии постепенно ориентируются своими большими осями вдоль направления потока. Хаотическое движение частиц меняется на упорядоченное, что ведет к уменьшению вязкости. Дилатантные жидкости в химической технологии встречаются редко, их свойства характерны, например, для некоторых керамических масс. Дилатантное поведение наблюдается у дисперсных систем с большим содержанием твердой фазы. При течении таких дисперсных систем под действием малых нагрузок дисперсионная среда играет роль смазки, уменьшая силу трения и соответственно вязкость. С возрастанием нагрузки плотная упаковка частиц нарушается (разрыхляется), объем системы несколько увеличивается (увеличивается межчастичный объем), что приводит к оттоку жидкости в расширенные участки и недостатку ее для смазки трущихся друг о друга частиц, т.е. вязкость возрастает.

Математической моделью вязкопластического тела (тела, проявляющего вязкие или упругие свойства в зависимости от напряжения) является уравнение Бингама

$$P = P_{пред} + \eta^* \dot{\gamma}, \quad (11.15)$$

где  $\eta^*$  – пластическая вязкость.

Скорость деформации равна нулю при  $P < P_{пред}$ , и только при  $P > P_{пред}$  она возрастает с увеличением напряжения. При  $P_{пред} = 0$  соотношение (11.15) переходит в закон Ньютона. Напряжение  $P$  разбивается как бы на две составляющие: напряжение  $P_{пред}$ , необходимое для разру-

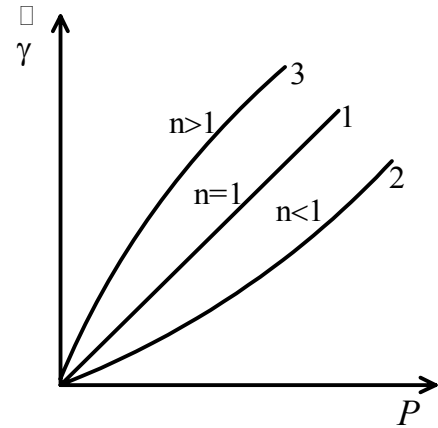


Рис. 11.5. Типичные кривые течения жидкообразных тел:

1 – ньютоновские жидкости; 2 – псевдопластические жидкости; 3 – дилатантные жидкости.

шения структуры, и напряжение  $P - P_{пред}$ , осуществляющее собственно течение.

По физическому смыслу пластическая вязкость отличается от ньютоновской вязкости  $\eta$ . Графически она определяется котангенсом угла  $\alpha$  наклона прямой, которая выходит из точки  $P = P_{пред}$ . Соотношение между ньютоновской и пластической вязкостью

$$\eta = (P_{пред} + \eta^* \gamma) / \gamma = \eta^* + P_{пред} / \gamma \quad (11.16)$$

показывает, что ньютоновская вязкость учитывает все виды сопротивления течению тела, а пластическая вязкость, являясь частью ньютоновской, не учитывает прочности структуры, характеризуемой величиной  $P_{пред}$ , но отражает скорость ее разрушения.

Твердообразные дисперсные системы подразделяют на *бингамовские* и *небингамовские*. Их поведение описывается общим уравнением

$$P - P_{пред} = k \gamma^n \quad (11.17)$$

При  $n=1$  уравнению (11.17) следует бингамовское тело,  $n>1$  – пластическое дилатантное тело и  $n<1$  – псевдопластическое твердообразное тело (рис. 11.6).

Необходимо отметить, что твердообразные и жидкообразные тела отличаются не только наличием или отсутствием предела текучести, но и определенным поведением при развитии деформации. Для структурированных жидкостей с ростом нагрузки характерен переход к ньютоновскому течению, отвечающему предельно разрушенной структуре; для твердообразных тел увеличение нагрузки приводит к разрыву сплошности тела и его разрушению. Имеется множество систем, обладающих промежуточными структурно-механическими свойствами.

По реологическим свойствам к бингамовским твердообразным системам очень близки пульпы, шламы, буровые растворы, масляные краски, зубные пасты и т.д. Они отличаются небольшим пределом текучести, а

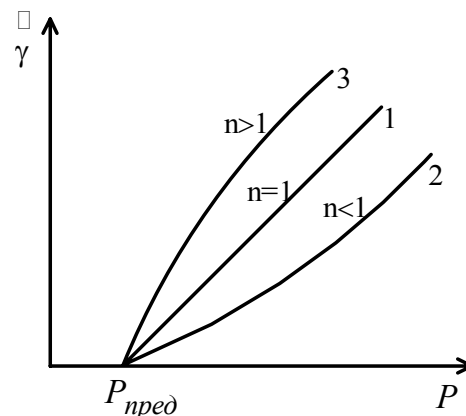


Рис. 11.6. Типичные кривые течения твердообразных тел:

1 – бингамовское тело; 2 – псевдопластическое твердообразное тело; 3 – дилатантное твердообразное тело

при развитии деформации ведут себя как структурированные жидкости. Такие системы часто относят к неньютоновским жидкостям.

Для типичных твердообразных тел характерен значительный предел текучести. Хрупкое тело разрушается при нагрузке, меньшей предела текучести (предела упругости). В большинстве реальных твердых тел пластические деформации развиваются при всех нагрузках, но часто в области малых нагрузок ими можно пренебречь. В соответствии с этим предел текучести в той или иной степени является условным. Если хрупкое тело подвергнуть всестороннему сжатию при высоких давлениях и предотвратить возможность его разрушения, то при достаточно высоких напряжениях оно может проявлять пластичность, то есть необратимо деформироваться без потери сплошности.

Таким образом, деление твердых тел на упругие, пластичные и хрупкие также до известной степени условно, так как характер деформации зависит от условий, типа напряжений, продолжительности их действия и других факторов. К хрупким твердообразным телам можно отнести неорганические материалы типа бетонов, керамики на основе различных оксидов и др. Металлы и сплавы обладают пластическими свойствами. Высокоэластическое и вязкотекучее состояния более характерны для органических пластиков.

Для нестационарных систем, реологические свойства которых изменяются со временем, характерны явления *тиксотропии* и *реопексии*. *Тиксотропия* – специфическое свойство *коагуляционных структур*. Под *коагуляционными структурами* понимают структуры, которые образуются при коагуляции, соответствующей вторичному минимуму потенциальной кривой взаимодействия частиц дисперсной фазы. При образовании коагуляционных структур взаимодействие частиц, осуществляемое через прослойки дисперсионной среды, является, как правило, ван-дер-ваальсовым, и поэтому пространственный каркас такой структуры не может отличаться высокой прочностью. Механические свойства коагуляционных структур определяются не столько свойствами частиц, образующих структуру, сколько характером и особенностями межчастичных связей и прослоек среды. Разрушение структуры выражается в разрыве контактов между частицами дисперсной фазы, а ее тиксотропное восстановление – в возобновлении этих контактов вследствие подвижности среды и броуновского движения частиц. Восстановление структуры обычно контролируется по увеличению вязкости системы, поэтому явление тиксотропии можно определить как уменьшение вязкости системы во времени при наложении нагрузки и постепенный рост вязкости после снятия нагрузки. Явление тиксотропии соответствует поведению псевдопластических тел, у них вязкость уменьшается с ростом напряжения сдвига. Чем медленнее восстанавливается структура (вязкость) после снятия нагрузки или чем медленнее она разрушается (уменьшается вязкость) при данном напряжении сдвига, тем сильнее выражено явление тиксотропии.

Явление тиксотропии проявляется в природе при образовании плывунов, оползней. Его необходимо учитывать при перекачке суспензий, которые могут затвердевать при возможной остановке насосов.

К явлению, противоположному тиксотропии, относится реопексия. *Реопексия* – возрастание прочности структуры (вязкости) со временем при действии напряжения сдвига. Например, после тиксотропного разжижения гидрозоля восстановление структуры может происходить значительно быстрее, если медленно перемешивать систему. Это явление обычно наблюдается в гидрозолях с частицами палочкообразной формы, поэтому существует мнение, что небольшое увеличение течения способствует параллельной ориентации частиц и соответственно ускорению образования структуры.

### 11.5. Вискозиметрия

Вязкость жидкостей легко определяется экспериментально. Одним из наиболее простых приборов для измерения вязкости является капиллярный вискозиметр Оствальда (рис. 11.7). При определении вязкости в широкое колено *A* U-образной трубки наливают жидкость, которой затем заполняют узкую часть *B* выше метки 1. Жидкости дают свободно вытекать, при этом отмечают по секундомеру время прохождения мениска от метки 1 до метки 2.

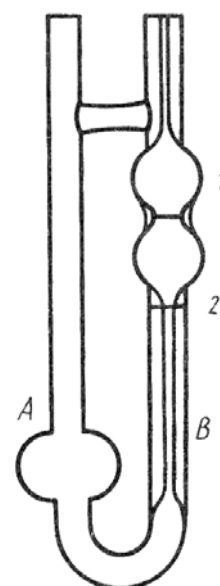


Рис. 11.7. Схема капиллярного вискозиметра.

Согласно уравнению Пуазейля (11.10)  $\eta = (K/V)pt$ . Для данного вискозиметра объем  $V$  вытекающей жидкости постоянен, так как равен объему между метками 1 и 2 (рис. 11.7). поэтому можно принять, что  $\eta = K'pt$ . Давление  $p$ , под которым вытекает жидкость, зависит от разности уровней  $h$  в обоих коленах вискозиметра, плотности  $\rho$  и ускорения свободного падения  $g$

$$p = h\rho g . \quad (11.18)$$

Определив время истечения для воды и исследуемой жидкости, находят относительную вязкость

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta_i}{\eta_0} = \frac{\rho_i t_i}{\rho_0 t_0} . \quad (11.19)$$

Отсюда

$$\eta_i = \eta_0 \frac{\rho_i t_i}{\rho_0 t_0} , \quad (11.20)$$

где индексами  $i$  обозначены величины для исследуемого раствора, индексами 0 – для чистого растворителя (воды). Можно принять, что плотность разбавленных водных растворов равна плотности воды, тогда относительная вязкость будет равна отношению времени истечения раствора ко времени истечения воды

$$\eta_{отн} = \frac{\eta_i}{\eta_0} = \frac{t_i}{t_0}. \quad (11.21)$$

Чаще всего ограничиваются определением относительной вязкости, так как измерения абсолютной вязкости связаны со значительными трудностями.

Вязкость резко изменяется с температурой, поэтому ее измерения следует проводить в термостате при постоянной температуре. Повышение температуры ведет к уменьшению вязкости.

### 11.6. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Начало изучению реологических свойств биологических жидкостей положил Пуазейль, предпринявший в 30-40-х годах XIX века попытку оценить вязкость крови. В течение почти ста лет предполагалось, что кровь относится к ньютоновским жидкостям, и только в 20-х годах XX в. было установлено, что вязкость крови зависит от скорости или напряжения сдвига. Дальнейшие исследования показали, что нормальная кровь не имеет предельного напряжения сдвига и подобно другим псевдопластикам реологическая кривая крови характеризуется двумя участками постоянной вязкости.

Особенностью исследования крови как весьма низковязкой структурированной жидкости является необходимость измерений при очень низких напряжениях сдвига. Для получения полной реологической кривой диапазон напряжений сдвига должен составлять от  $10^{-4}$  до 1 Па. Известно несколько конструкций приборов, обеспечивающих достижение столь низких напряжений, например, ротационные вискозиметры.

На рис. 11.8 показана полная кривая нормальной донорской крови.

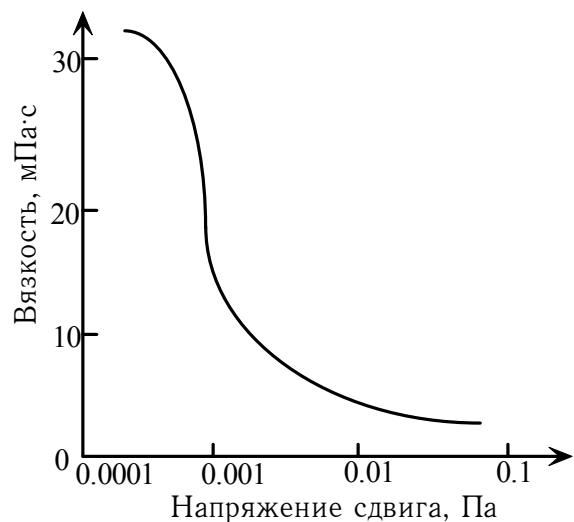


Рис. 11.8. Реологическая кривая крови.

На вязкость крови влияют разнообразные факторы. Однако наиболее существенную роль играет объемная концентрация эритроцитов. С ее увеличением вязкость крови особенно быстро возрастает при низких напряжениях сдвига. К возрастанию вязкости приводит повышение концентрации белков в плазме. На вязкость крови также оказывает влияние состояние мембран эритроцитов. Как известно, нормальные эритроциты отличаются исключительно высокой эластичностью, позволяющей им проникать в мельчайшие капилляры. Отверждение эритроцитов приводит к возрастанию вязкости их суспензий.

Плазма крови и лимфа относятся к ньютоновским жидкостям. Их вязкость близка к 1.4 мПа·с. Для ее измерения можно использовать капиллярные вискозиметры.

В настоящее время интенсивно ведется изучение реологических свойств мокроты. Было установлено, что в норме мокрота не имеет предельного напряжения сдвига. Управление реологическими характеристиками мокроты с помощью лекарственных препаратов представляет собой важную задачу и может быть использовано при лечении ряда заболеваний.

### 11.7. МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Синтетические полимеры – смесь молекул различной массы. Для построения кривых распределения исходную смесь фракционируют центрифугированием и хроматографированием (обычно фильтрованием через гели). Затем определяют молекулярную массу каждой фракции.

Для упрощенной характеристики полимера вместо кривой распределения используют усредненное значение молекулярной массы: среднечисловую и среднемассовую. Среднечисловую молекулярную массу  $\overline{M}_n$  находят по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}, \quad (11.22)$$

где  $N_i$  – количество молекул в  $i$ -ой фракции полимера;  $M_i$  – соответствующие им молекулярные массы;  $\sum N_i$  – общее число молекул в образце.

Среднемассовую молекулярную массу  $\overline{M}_m$  вычисляют по формуле

$$\overline{M}_m = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}. \quad (11.23)$$

Равенство среднемассовой и среднечисловой молекулярной массы возможно только в том случае, когда полимер состоит из одинаковых по

массе молекул. В общем случае  $\overline{M}_m > \overline{M}_n$ . Отношение  $M_m / M_n$  принимают в качестве меры полидисперсности полимеров.

Для оценки молекулярной массы методом вискозиметрии вначале определяют вязкость чистого растворителя  $\eta_0$ , а затем вязкость разбавленных растворов  $\eta$ . Далее находят относительную  $\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0}$  и приве-

денную  $\eta_{np} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$  вязкости.

Если принять, что макромолекулы свернуты в непроницаемые клубки, радиус которых пропорционален  $M$ , то, используя уравнение Эйнштейна в форме  $\eta_{отн} - 1 = 2.5\varphi_2$ , можно получить

$$\eta_{np} \sim M^{1/2}. \quad (11.24)$$

Это уравнение отвечает условию, когда молекулы не взаимодействуют друг с другом, что достигается в предельно разбавленном растворе. Предел приведенной вязкости при концентрациях полимера, стремящихся к нулю, называется характеристической вязкостью  $[\eta]$ . Следовательно, для непроницаемых для растворителя клубков макромолекул получим

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{np} = KM^{1/2}. \quad (11.25)$$

Для реальных растворов ВМС применяется уравнение Марка-Хувинка

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (11.26)$$

где  $K$  и  $\alpha$  – постоянные для одного гомологического ряда (обычно  $\alpha$  находится в пределах 0.6 – 0.8).

Зависимость между характеристической вязкостью, приведенной вязкостью и концентрацией чаще всего дается уравнениями Хаггинса

$$\eta_{np} = [\eta] + K_X [\eta]^2 \quad (11.27)$$

и Кремера

$$\frac{\ln \eta_{отн}}{c} = [\eta] - K_K [\eta]^2 c. \quad (11.28)$$

Константы уравнений Хаггинса и Кремера связаны между собой приближенным равенством  $K_X + K_K \approx 0.5$ . Оба уравнения выполняются при условии  $\eta_{отн} < 1.5$ .

Молекулярная масса, найденная методом вискозиметрии, отличается от среднечисловой и среднемассовой. Поэтому ее называют средневязкостной  $\overline{M}_V$ . Для смеси полимергомологов ее находят по формуле



$$\bar{M}_V = \left[ \frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/\alpha} . \quad (11.29)$$

---

## ГЛАВА 12. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### 12.1. Особенности оптических свойств дисперсных систем

Особые оптические свойства дисперсных систем обусловлены их главными признаками: дисперсностью и гетерогенностью. Дисперсные системы неоднородны по фазовому составу, поэтому обладают и оптической неоднородностью. На оптические свойства дисперсных систем в большой степени влияют структура, размер и форма частиц. На этом основано применение оптических методов для изучения частиц в широком диапазоне дисперсности, от невидимых в оптический микроскоп до грубодисперсных.

Прохождение света через дисперсную систему сопровождается такими явлениями, как преломление, поглощение, отражение и рассеяние. Преобладание какого-то из этих явлений зависит главным образом от соотношения между длиной волны падающего света и размером взвешенных частиц. В грубодисперсных системах размер частиц превышает длину волны видимой части спектра. Это способствует отражению света от поверхности частиц. В высокодисперсных золях частицы соизмеримы с длиной волны видимого света, в результате чего преобладает светорассеяние.

### 12.2. РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Рассеяние света в какой-то степени свойственно любой среде. Но наиболее интенсивное светорассеяние происходит в условиях, когда луч света проходит через дисперсную систему, частицы которой имеют размеры меньше длины волны падающего света и удалены друг от друга на расстояния, значительно превосходящие длину волны. Явление светорассеяния присуще многим дисперсным системам, но особенно коллоидно-дисперсным, или ультрамикрогетерогенным, с размером частиц  $10^{-7}$ - $10^{-9}$  м.

В коллоидных растворах светорассеяние проявляется в виде *опалесценции* – матового свечения, чаще всего голубоватых оттенков, которое можно наблюдать при боковом освещении "белого" золь на темном фоне. При этом, если тот же золь рассматривать в прямом проходящем свете, он может иметь красновато-желтую окраску. Причиной опалесценции является рассеяние света вследствие его дифракции в микронеоднородной среде коллоидного раствора.

С опалесценцией связано специфичное для коллоидных систем явление – *эффект Тиндаля*. При фокусировании света в сосуде с коллоидным

раствором и наблюдении в перпендикулярном лучу направлении в растворе видна светящаяся полоса, узкая со стороны входа света и более широкая на выходе (имеет форму конуса). При тех же условиях освещения чистые жидкости и молекулярные растворы не дают подобного эффекта. По наличию или отсутствию эффекта Тиндаля легко установить, является ли раствор коллоидным или истинным (молекулярным, ионным).

Теория светорассеяния была разработана Д. Рэлеем (1871). Уравнение Рэлея для интенсивности рассеянного света  $I_P$  имеет вид

$$I_P = I_0 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{\nu V^2}{\lambda^4} = K \frac{\nu V^2}{\lambda^4}, \quad (12.1)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего света;  $n_1$  и  $n_0$  – показатели преломления соответственно дисперсной фазы и дисперсионной среды;  $\nu$  – число частиц в единице объема (частичная концентрация);  $V$  – объем частицы;  $\lambda$  – длина волны падающего света.

Из уравнения Рэлея следует ряд выводов. Так, при равенстве показателей преломления среды и частиц в гетерогенной системе может отсутствовать рассеяние света. Светорассеяние пропорционально концентрации частиц, квадрату объема частицы (или шестой степени их радиуса) и обратно пропорционально четвертой степени длины волны падающего света. Отсюда можно заключить, что наиболее интенсивно происходит рассеяние света малых длин волн. В видимой части спектра меньшую длину волны имеют голубые лучи; следовательно, они больше подвержены рассеянию, чем желто-красные. Этим объясняются оранжево-красноватая окраска многих бесцветных золь и минералов в прямом проходящем свете (красные лучи слабо рассеиваются) и голубоватая – при наблюдении сбоку. С этими явлениями связаны голубой цвет неба и красные цвета восходов и закатов; красный цвет светофора виден издали и в тумане и т.д. Анализ уравнения Рэлея показывает также, что максимальное светорассеяние происходит в системах с размером частиц  $r < (2 \div 4) \cdot 10^{-8}$  м, что соответствует коллоидной степени дисперсности. При размерах частиц более  $0.1\lambda$  световой волны возрастает роль процессов отражения света. В растворах исчезает опалесценция и появляется мутность (например, в суспензиях, грубых взвесах). С другой стороны, из уравнения Рэлея видно, что с уменьшением размеров частиц интенсивность светорассеяния ослабевает пропорционально величине  $V^2$ . Ту область размеров частиц, для которой интенсивность рассеянного света максимальна, называют рэлеевской областью. Для золь металлов ввиду сильного поглощения ими света уравнение (12.1) неприменимо.

Уравнение Рэлея позволяет определить по экспериментальным данным размеры частиц  $r$ . Может быть решена также обратная задача – при известных  $r$  и  $V$  определяют концентрацию  $\nu$ .

### 12.3. ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА

Интенсивность  $I_{II}$  света, прошедшего через какую-то однородную среду – жидкость или раствор, всегда меньше интенсивности падающего света  $I_0$ . Это объясняется явлением поглощения (абсорбции) света средой. Каждая среда в зависимости от своих физических и химических свойств избирательно поглощает определенную часть спектра падающего света. Установлено, что высокодисперсные золи также поглощают часть проходящего света и для них, как и для молекулярных растворов, справедлив закон Ламберта–Бера. Однако в дисперсных системах возможны отклонения от этого закона, так как интенсивность проходящего света уменьшается не только в результате его поглощения, но и за счет рассеяния света частицами дисперсной фазы. Вследствие этого для окрашенных коллоидов в уравнении Ламберта–Бера кроме коэффициента светопоглощения  $\varepsilon_\lambda$  вводят коэффициент светорассеяния

$$I_{II} = I_0 \exp(-(\varepsilon_\lambda + A)cl), \quad (12.2)$$

где  $A$  – коэффициент светорассеяния. Оптические исследования в коллоидных растворах в этом случае осложняются зависимостью светопоглощения от дисперсности. Многие золи металлов, избирательно поглощая свет определенной длины волны и пропуская остальную часть спектра, приобретают цвет, дополнительный к поглощаемым лучам (золи, поглощающие красную часть спектра, окрашены в синие и зеленые цвета, и наоборот). Максимум поглощения может зависеть от дисперсности, а именно: чем меньше размер частиц золя, тем сильнее поглощаются более короткие волны. Поэтому золи одного и того же вещества, например зола золота, имеют разную окраску при различной дисперсности: высокодисперсный золь золота поглощает синюю часть спектра и пропускает красную, поэтому окрашен в красный цвет; с увеличением размеров частиц золи золота начинают поглощать красную часть спектра и приобретают синюю окраску в проходящем свете. Белые золи не поглощают света. Для них коэффициент поглощения  $\varepsilon = 0$  и уменьшение интенсивности света, проходящего через такой золь, обусловлено только светорассеянием. Окраска многих минералов, цветных стекол, драгоценных камней и самоцветов, содержащих включения из высокодисперсных металлов, также связана с явлениями избирательного поглощения и рассеяния света. Так,

рубин представляет собой коллоидный раствор оксида хрома, диспергированный в оксиде алюминия. Яркая окраска золь берлинской лазури также объясняется явлениями поглощения света.

Уменьшение интенсивности света в результате его поглощения растворами обычно выражают величиной оптической плотности, которую измеряют на фотоколориметрах и спектрофотометрах.

#### **12.4. ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ**

Для коллоидных частиц часто наблюдается различие оптических свойств в разных направлениях – по продольной и поперечной. Это явление называют *оптической анизотропией*. Оптическая анизотропия может быть обусловлена либо внутренним строением частиц, либо их несферической формой, либо искусственно вызванной ориентацией частиц. Явление оптической анизотропии особенно характерно для коллоидных растворов с палочкообразными, пластинчатыми, цепочечными частицами. В обычных условиях такие частицы располагаются совершенно хаотично в жидкой или газообразной среде и система в целом оптически изотропна (в разных направлениях одинакова). При наложении внешнего поля, например при течении коллоидного раствора вдоль твердой поверхности, частицы палочкообразной формы ориентируются своими продольными осями, а пластинчатые частицы – плоскостями вдоль потока. Вследствие такой упорядоченной ориентации частиц система становится оптически неравноценной в различных направлениях. Например, наибольшее рассеяние поляризованного света достигается при определенном направлении поляризованного падающего луча. С этим связано явление мерцания частиц несферической формы при их ориентации во вращающемся потоке.

Изучение оптической анизотропии позволяет установить форму и размеры коллоидных частиц и макромолекул ВМС. Для таких исследований применяют поляризационную оптику.

#### **12.5. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ДИСПЕРСНОСТИ**

Оптические методы являются наиболее распространенными методами изучения состава и структуры дисперсных систем. С их помощью можно определить дисперсность системы, форму и строение частиц дисперсной фазы, пористость, толщину и состав адсорбционных слоев и пленок и т.д.

### 12.5.1. Анализ дисперсности методом световой микроскопии

Анализ дисперсности системы включает определение размера и формы частиц дисперсной фазы, их концентрации, удельной поверхности. Наиболее грубодисперсные системы с размером частиц от 5 мм можно исследовать визуально, измеряя размеры с помощью различных приспособлений типа кронциркуля. Для характеристики систем с дисперсностью 0.5–5.0 мм применяют ситовой анализ, используют лупы и т.д. Системы с дисперсностью от 0.5 мм и менее попадают в пределы применения световой микроскопии. При обычном освещении нижнему пределу светового микроскопа соответствует размер частиц порядка  $0.5 \cdot 10^{-6}$  м. Освещение коротковолновыми ультрафиолетовыми лучами позволяет снизить этот предел до  $1 \cdot 10^{-7}$  м.

Методы световой микроскопии различаются по способу освещения объекта исследования: в проходящем свете, в отраженном свете (для непрозрачных объектов), при боковом освещении (ультрамикроскопия). Эти методы пригодны для дисперсионного анализа порошков, суспензий, эмульсий, пен, аэрозолей.

Размеры частиц определяют путем прямых измерений, методом сравнения, методом счета и т.п. Для *прямых измерений* необходим окуляр-микрометр. Наиболее точные из них имеют интервал между штрихами  $50 \cdot 10^{-6}$  м. Окуляр-микрометр перед измерениями предварительно калибруют. Для прямых определений можно использовать и метод микрофотографирования.

Для осуществления анализа дисперсности полуколичественным *методом сравнения* на предметное стекло помещают рядом образец с частицами известного размера и исследуемый препарат. Определяя отношение размеров контрольной и исследуемой частиц, находят дисперсность анализируемой суспензии.

В том случае, когда частицы очень малы и их размеры определить практически невозможно, применяют *метод счета*: подсчитывают число частиц  $n$  в пробе известной массы  $m$  и плотности вещества  $\rho$ . Предполагая сферическую (радиуса  $r$ ) или кубическую (с ребром  $l$ ) форму частиц, расчет ведут по формулам

$$m = (4/3)\pi r^3 \rho n \quad \text{или} \quad r = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi n \rho}}, \quad (12.3)$$

$$m = l^3 \rho n \quad \text{или} \quad l = \sqrt[3]{\frac{m}{n \rho}}. \quad (12.4)$$

### 12.5.2. Ультрамикроскопия и электронная микроскопия

Коллоидные частицы нельзя наблюдать в обычном микроскопе, так как их размеры меньше разрешающей способности микроскопа. Для средней части видимой области спектра можно достигнуть разрешающей способности не выше, чем 0.2 мкм. Ультрафиолетовый свет, специальная кварцевая оптика и фотографическая регистрация позволяют увеличить разрешающую способность и довести ее до 0.1 мкм, что является верхней границей коллоидной дисперсности. Р. Зидентопф и Р. Зигмонди в 1903 г. предложили так называемый ультрамикроскопический метод исследования коллоидных систем. Они применили сильное боковое освещение наблюдаемого под микроскопом раствора таким образом, чтобы свет не попадал в объектив микроскопа. При этом коллоидные частицы были видны как отдельные светлые точки, что позволяет установить их присутствие в растворе и наблюдать за их движением. Необходимое боковое освещение в щелевом микроскопе Зидентопфа и Зигмонди создается показанным на рис. 12.1 способом. Дуговая лампа *A* служит источником яркого света,

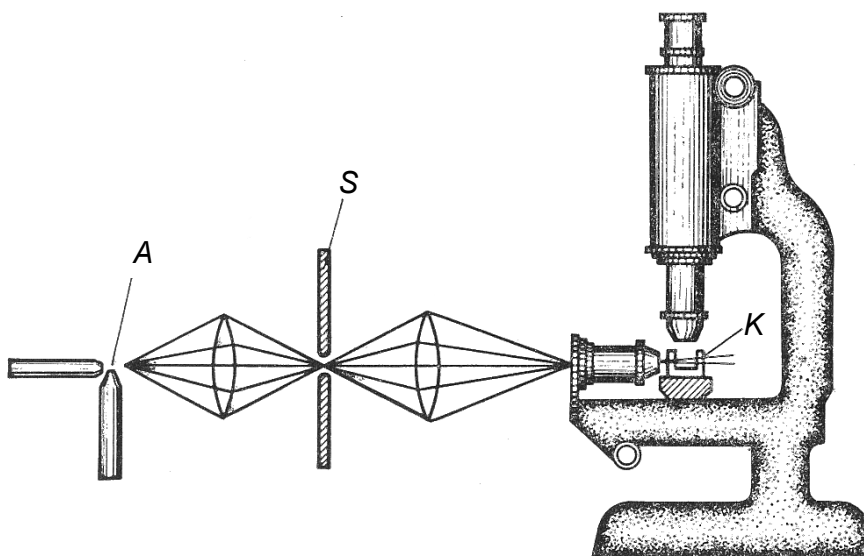


Рис. 12.1. Щелевой ультрамикроскоп.

пучок которого направляется специальной оптической системой на кювету *K*, содержащую исследуемый раствор. Щель *S* обеспечивает получение узкой освещенной зоны в месте фокусировки лучей, что необходимо при наблюдении концентрированных зольей. Ультрамикроскопическим методом можно определить среднее число коллоидных частиц в единице объема  $N$ . Зная весовую концентрацию раствора  $\omega$ , можно найти массу одной частицы  $m$ , а отсюда ее объем и радиус по уравнению

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{m}{\rho}, \quad (12.5)$$

где  $\rho$  – плотность диспергированного вещества. Зная объем, можно найти и размеры частиц, предположив для них ту или иную форму, например сферическую. При ультрамикроскопическом наблюдении можно судить о том, в какой степени коллоидные частицы сферически симметричны. Свет, рассеиваемый сферическими частицами, имеет постоянную интенсивность при их движении в растворе. Если частицы не сферичны, а имеют, например, палочкообразную или пластинчатую форму, то при движении они мерцают.

В электронной микроскопии используется поток быстрых электронов с длиной волны до  $10^{-9}$  м, что дает очень высокое разрешение, соответствующее увеличению до  $10^5$ . Метод дает сведения о размерах и форме частиц, макромолекул и надмолекулярных образований. Электронная микроскопия существенно дополняет ультрамикроскопию. Электронный микроскоп позволяет увидеть мельчайшие частички и многие особенности их строения, но необходимость работы в высоком вакууме требует удаления жидкой дисперсионной среды.

### 12.5.3. Нефелометрия и турбидиметрия

В *нефелометрии* измеряется интенсивность света, рассеяного дисперсной системой. Вместо измерения абсолютных значений рассеяного света на практике проводят сравнение интенсивностей лучей, рассеянных стандартным и исследуемым золям. На рис. 12.2 приведена схема визуального нефелометра Кляйнмана (нефелометры иногда называют тиндалеметрами). При измерении подниманием или опусканием экранов изменяют высоту освещенной части пробирок с золями, добиваясь одинаковой освещенности в обеих половинах окуляра. При подчинении исследуемой монодисперсной системы уравнению Рэля для интенсивности рассеяного света можно записать

$$I = \text{const} \cdot I_0 \nu V^2 = khcV, \quad (12.6)$$

где  $h$  – высота освещенной части пробирки,  $c = \nu V$  – объемная доля дисперсной фазы,  $k$  – константа, не зависящая от объема и концентрации частиц. Когда поле зрения в окуляре освещено равномерно  $I_{\text{станд}} = I_x$  и

$$h_{\text{станд}} c_{\text{станд}} V_{\text{станд}} = h_x c_x V_x. \quad (12.7)$$

В соответствии с этим уравнением при помощи нефелометрии можно определять либо концентрацию, либо объем частиц дисперсной фазы. Например, если размер частиц в обоих золях одинаков, то

$$c_x = c_{\text{станд}} \frac{h_{\text{станд}}}{h_x}, \quad (12.8)$$



если же одинакова объемная доля дисперсной фазы, то

$$V_x = V_{\text{станд}} \frac{h_{\text{станд}}}{h_x}. \quad (12.9)$$

Метод нефелометрии широко используют для определения молекулярной массы ВМС на основе уравнения (12.6) в форме

$$I_P = I_0 K \frac{M_r c}{N_A \rho}, \quad (12.10)$$

где  $M_r$  – молекулярная масса ВМС;  $N_A$  – постоянная Авогадро;  $\rho$  – плотность ВМС.

Из уравнения (12.10) следует

$$M_r = \tau / (Hc), \quad (12.11)$$

где  $\tau$  – мутность золя, отношение интенсивности рассеянного и падающего света ( $\tau = I_P / I_0$ ),  $H = K / (N_A \rho)$ .

Измерения интенсивности света, рассеянного под разными углами, позволяют также установить строение и конформацию макромолекул ВМС, если размеры макромолекул соизмеримы с длиной волны света.

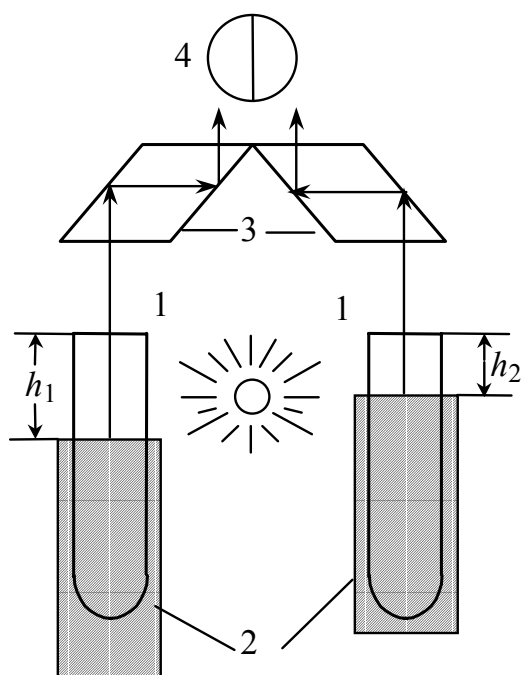


Рис. 12.2. Схема нефелометра.  
1 – пробирки с зольями, 2 – экраны, 3 – призмы, 4 – окуляр.

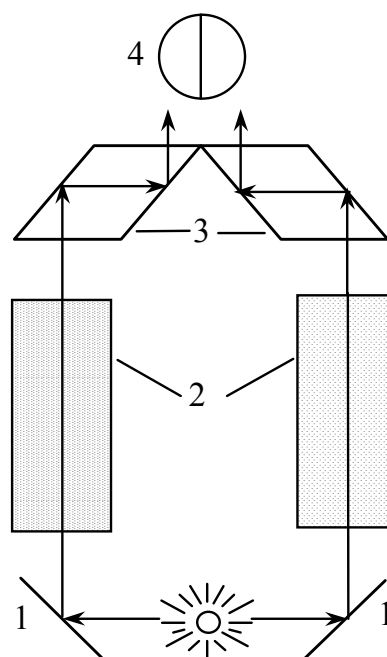


Рис. 12.3. Схема турбидиметра.  
1 – зеркала, 2 – кюветы, 3 – призмы, 4 – окуляр.

В *турбидиметрии* измеряют интенсивность света, прошедшего через стандартную и исследуемую дисперсную систему. Схема визуального турбидиметра приведена на рис. 12.3. Оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации и объему частиц дисперсной фазы

$$D = k'cV. \quad (12.12)$$

При одинаковой освещенности поля зрения в окуляре имеем равенство

$$c_{\text{станд}}V_{\text{станд}} = c_xV_x, \quad (12.13)$$

применение которого аналогично рассмотренному для нефелометрии.

*Фотометрическое определение мутности* коллоидных растворов позволяет рассчитывать значение мицеллярных масс или молекулярных масс белков. Метод основан на уравнении, полученном Дебаем:

$$\tau = \frac{32\pi n_0^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2}{3N_A \lambda^4} cM_2 = HcM_2, \quad (12.14)$$

где  $M_2$  – мицеллярный вес или молярная масса ВМС,  $H$  – константа для данного соединения и растворителя. Очевидно, что для монодисперсной системы при небольших концентрациях дисперсной фазы

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M_2}. \quad (12.15)$$

В более концентрированных растворах, где возможно взаимодействие между частицами дисперсной фазы наблюдается линейная зависимость  $Hc/\tau$  от концентрации:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M_2} + 2Bc, \quad (12.16)$$

где  $B$  – некоторая константа, характеризующая взаимодействие в растворе. Это уравнение позволяет из измерений мутности дисперсной системы определять мицеллярную массу или молекулярную массу ВМС.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е.* Физическая и коллоидная химия. М.: "Высшая школа". 1990. 487 с.
2. *Кузнецов В.В., Усть-Качкинцев В.Ф.* Физическая и коллоидная химия. М.: "Высшая школа". 1976. 277 с.
3. *Кузнецов В.В.* Физическая и коллоидная химия. М.: "Высшая школа". 1968. 390 с.
4. *Слесарев В.И.* Химия: Основы химии живого. СПб.: Химиздат, 2000. 768 с.
5. *Горшков В.И., Кузнецов И.А.* Физическая химия. М.: Изд-во МГУ. 1986. 264 с.
6. *Лебедь В.И.* Физическая химия. Ч.1. Харьков: ХВУ. 1996. 195 с.
7. *Лебедь В.И.* Физическая химия. Ч.2. Харьков: ХВУ. 1998. 276 с.
8. *Пасынский А.Г.* Коллоидная химия. М.: "Высшая школа". 1968. 232 с.
9. *Захарченко В.Н.* Коллоидная химия. М.: "Высшая школа". 1989. 238 с.
10. *Буланкин И.Н.* Физическая и коллоидная химия. Х.: Изд-во ХГУ. 1959. 355 с.
11. *Калоус В., Павличек З.* Биофизическая химия. М.: "Мир". 1985. 446 с.
12. *Чанг Р.* Физическая химия с приложением к биологическим системам. М.: "Мир". 1980. 662 с.
13. *Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов. М.: "Мир". 1986. 600 с.
14. *Рубцов В.И., Ковжога С.А.* Практические работы по физической химии. Ч.1. Харьков: ХВУ. 1996. 204 с.
15. *Рубцов В.И., Ковжога С.А., Уварова О.М.* Практические работы по физической химии. Ч.2. Харьков: ХВУ. 1998. 247 с.
16. *Мчедлов-Петросян Н.О., Глазкова Е.Н., Лебедь В.И.* Лабораторный практикум по коллоидной химии. Харьков: ХВУ. 1996. 158 с.
17. *Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М., Єльцов С.В., Панченко В.Г., Дубина О.І.* Основи колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем. / За редакцією М.О.Мчедлова-Петросяна. Харків: ХНУ імені В.Н.Каразіна. 2004. 300 с.

**Сергей Витальевич Ельцов  
Наталья Александровна Водолазкая**

**ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ:  
УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

Все виды работ по подготовке издания к печати  
– дизайн, набор и верстка –  
выполнены его авторами

Подписано к печати 12.05.05  
Тираж 200 экз.

61077, г. Харьков, площадь Свободы, 4.  
Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина